



# Relations d'épitaxies et modélisations numériques dans le système Au-Ni

Joël Eymery

## ► To cite this version:

Joël Eymery. Relations d'épitaxies et modélisations numériques dans le système Au-Ni. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1992. Français. NNT : . tel-00009609

**HAL Id: tel-00009609**

**<https://theses.hal.science/tel-00009609>**

Submitted on 27 Jun 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée par

**Joël EYMERY**

pour obtenir le grade de docteur

de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

(Spécialité : SCIENCE DES MATERIAUX ET METALLURGIE)

## RELATIONS D'EPITAXIES ET MODELISATIONS NUMERIQUES DANS LE SYSTEME Au-Ni.

DATE DE SOUTENANCE : 13 Octobre 1992

### COMPOSITION DU JURY :

Messieurs	P. GUYOT	Président
	F. DUCASTELLE	Rapporteur
	J. MASSIES	Rapporteur
	J.C JOUD	
	A. MARTY	

Thèse préparée au sein du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, dans le groupe de Métallurgie Physique.



---

A Sandrine,

Ce travail a été effectué au Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble dans le Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée. Je tiens à remercier Monsieur J. Chappert, chef du département, Monsieur A. Bourret, chef du service des Matériaux et des Microstructures et Monsieur A. Chamberod, responsable du groupe de Métallurgie Physique pour la confiance qu'ils m'ont accordé durant ce travail et pour leur aide efficace pour concrétiser mes projets d'avenir. Je remercie Monsieur P. Guyot qui me fait l'honneur de présider le jury, Messieurs F. Ducastelle et J. Massies qui ont accepté d'en être les rapporteurs et Messieurs J.C Joud et A. Marty d'en faire partie.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le concours de B. Pras, d'A. Marty, de B. Gilles et d'A. Chamberod. Ils ont su créer une équipe efficace et performante en développant le bâti d'épitaxie et en définissant des axes de recherches originaux. J'ai pu bénéficier de leur aide constante et j'espère de tout cœur que notre collaboration continuera.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à tous les membres du laboratoire pour leurs conseils et leur amitié. En particulier, à L. Billard et F. Langon pour tous les moyens en matériels, en logiciels et en disponibilité personnelle qu'ils ont mis à ma disposition. Ils ont contribué d'une façon primordiale à la progression de cette thèse grâce à des interactions quotidiennes qui furent très enrichissantes pour moi.

J'ai eu la chance d'effectuer mon service national avec F. Vanoni. En plus de la formation qu'il m'a apporté dans les domaines de la magnétostriction, de la thermoélectricité et de la métallurgie, il a su établir avec moi et tout son entourage d'excellents rapports humains.

J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec l'équipe de microscopie électronique, en particulier avec P. Bayle, J. Thibault et J.L Rouvière.

Le LTPCM (Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques) a aussi fortement contribué à cette thèse. J.C. Joud, mon directeur de recherche universitaire, a suivi avec beaucoup d'attention l'avancement des travaux et nous a fourni de précieux conseils. C. Senillou, véritable expert de la profilométrie Auger, aurait été irremplaçable pour son aide amicale et ses conseils avisés.

Ma collaboration avec A. Pasturel a été primordiale. Il m'a initié aux calculs de structure électronique et a été à l'origine de nombreuses idées développées dans cette thèse; qu'il accepte ici mes remerciements chaleureux. J'exprime aussi ma reconnaissance à M<sup>me</sup> Colinet qui m'a fait bénéficier de ses programmes ainsi que de sa grande compétence.

Je tiens aussi à remercier C. Chatillon et M. Jeymond qui ont contribué à une partie des études technologiques nécessaires pour mener à bien cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à M. M. Brunel et au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble qui ont rendu possible la caractérisation par diffraction de rayons X en incidence rasante de nos échantillons.

M. P. Boher, du Laboratoire d'Etude Philips, m'a fourni les multicouches Ni/C et a rendu possible les études de perte de résolution par profilométrie Auger. Il a aussi effectué les premières expériences de réflectivité de rayons X sur les multicouches Au/Ni.

M. P. Etienne, du Laboratoire Central de Recherche de Thomson, nous a donné de nombreux conseils lors du début des expériences et a donc contribué à l'orientation de cette thèse.

J'ai eu des échanges avec beaucoup d'autres personnes, qu'elles en soient toutes remerciées.



## PLAN GÉNÉRAL DE LA THÈSE



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

### CHAPITRE 1

---

## ELABORATION ET CONTROLE DE LA CROISSANCE

---

### I Introduction.

### II Dispositif expérimental et préparation des surfaces des substrats.

#### A) Description du bâti d'épitaxie. Intérêts et inconvénients.

- 1 - Introduction et transport des échantillons.
- 2 - Module de croissance et d'analyse.
- 3 - Préparation et entretien du système d'épitaxie.

#### B) Préparation de la surface des substrats MgO et GaAs.

- 1 - Chimique.
- 2 - In situ.

### III Les techniques expérimentales in situ principalement utilisées.

- A) Diffraction électronique de haute énergie en incidence rasante (RHEED).
- B) Spectroscopie d'électrons Auger (AES).

#### IV Elaboration des surfaces d'Au (001), (110) et (111).

##### A) Surface Au(001).

- 1 - Dépôt de Fe sur MgO(001).
  - a) Etude de l'épitaxie  $Fe(001) [110] \parallel MgO(001) [100]$ .
  - b) Interprétation selon un modèle géométrique simple.
- 2 - Dépôt d'Au sur Fe(001) // MgO(001)
  - a) Etude de l'épitaxie  $Au(100) [001] \parallel Fe(001) [110] \parallel MgO(001) [100]$  et de la reconstruction de surface du type  $(1 \times 5)$ .
  - b) Interprétation selon un modèle géométrique simple.

##### B) Surface Au(110).

- 1 - Une orientation originale du Fe sur MgO(110).
  - a) Etude de l'épitaxie  $Fe(211) [01\bar{1}] \parallel MgO(110) [001]$ .
  - b) Interprétation selon le modèle de verrouillage.
- 2 - Dépôt d'Au sur Fe(211) // MgO(110).
  - a) Etude de l'épitaxie  $Au(110) [001] \parallel Fe(211) [01\bar{1}] \parallel MgO(110) [001]$  et de la reconstruction de surface du type  $(1 \times 2)$ .
  - b) Interprétation selon le critère de la ligne invariante.  
Comparaison avec le modèle de verrouillage.

##### C) Surface Au(111).

- 1 - Dépôt de Co sur GaAs(110).
  - a) Etude de l'épitaxie.
  - b) Interprétation selon un modèle géométrique simple.
- 2 - Dépôt d'Au(111) sur Co(110) // AsGa(110).
  - a) Etude de l'épitaxie.
  - b) Interprétation selon le critère de la ligne invariante.

#### V Croissance du Ni.

A) Sur l'Au (001).

B) Sur l'Au (111).

C) Sur l'Au (110).

#### VI Autres études.

#### VII Conclusions et perspectives.

## CHAPITRE 2

### SEGREGATION DE SURFACE

#### I Introduction.

#### II Ségrégation d'équilibre dans un système fermé.

- A) Introduction.
- B) Etude par simulation Monte Carlo des alliages Cu-Ni et Ni-Pt.
  - 1 - Introduction.
  - 2 - La méthode Monte Carlo.
  - 3 - Résultats et discussion.
  - 4 - Conclusion.
- C) Cas du système Au-Ni.

#### III Ségrégation dynamique dans un système ouvert.

- A) Introduction.
- B) Dépôt de Ni sur une solution solide Au-Ni.
- C) Dépôt d'Au sur un substrat GaAs.

#### IV Conclusions.

## CHAPITRE 3

### MODELISATION NUMERIQUE

#### I Introduction.

#### II Choix de la forme du potentiel d'interaction.

#### III Ajustement des paramètres du modèle.

- A) Termes homoatomiques.
- B) Termes hétéroatomiques.

#### IV Quelques grandeurs prédites par notre ajustement. Limites.

- A) Grandeurs statiques.
  - a) Homoatomiques : énergie de formation de lacune, tension et relaxation de surface.

- b) Hétéroatomiques : énergie de mélange, écart à la loi de Végard, distances partielles de premiers voisins, étude des sites interstitiels et propriétés élastiques.

B) Grandeurs dynamiques.

- a) Généralités.
- b) Homoaatomiques.
- c) Hétéroatomiques.

**V Propriétés statiques des multicouches métalliques.**

A) Stabilité des structures de films minces et de multicouches.

- 1 - Introduction.
- 2 - Dissymétrie des interfaces : dépôts de Ni sur Au(001) et d'Au sur Ni(001).
- 3 - Multicouches Au(111)/Ni(111).
  - a) Existence de deux orientations possibles de l'épitaixie cube sur cube.
  - b) Solution minimisant l'énergie et comparaison avec l'expérience.

B) Propriétés élastiques. Effet de supermodule et désordre interfacial.

- 1 - Introduction.
- 2 - Influence du désordre interfacial dans le cas d'une multicouche Au/Ni(111).

**VI Conclusions, limites et perspectives.**

**CHAPITRE 4**

---

**DIAGRAMME DE PHASE**

---

**I Introduction.**

**II Calcul du diagramme de phase d'équilibre.**

- A) Introduction.
- B) Calcul de l'énergie de formation par une méthode ab initio (LMT0).
  - 1 - Composés définis.
  - 2 - Modèle de Connolly et Williams.
  - 3 - Résultats.
- C) Calcul de l'entropie configurationnelle par CVM.
- D) Diagramme de phase.

III Modification du diagramme de phase d'équilibre par une contrainte de cohérence.

A] Les équations générales – Leurs validités.

B] Application au cas de l'Au-Ni.

IV Elaboration d'une solution solide métastable Au-Ni contrainte par épitaxie sur un substrat d'Au.

V Conclusions.

### CONCLUSION GENERALE



Annexes :

- 1 - *Profilométrie Auger de multicouches métalliques.*
- 2 - *Discretisation de l'équation d'advection-diffusion.*
- 3 - *Méthode d'analyse factorielle.*
- 4 - *Relaxation numérique et dynamique moléculaire.*
- 5 - *Détermination des constantes élastiques.*

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

La fabrication de couches très fines de super-réseaux a été proposée dans les années 1970 par *L. Esaki* et *R. Tan* des laboratoires IBM. C'est ensuite *Y. Cho* et *J.R. Arthur* des laboratoires Bell qui ont développé la technique d'épitaxie par jets moléculaires qui permet de contrôler et d'interrompre la croissance à moins d'une monocouche atomique près. Une épitaxie consiste à réaliser un empilement atomique sur un substrat cristallin qui respecte des relations orientationnelles par rapport aux directions cristallines sous-jacentes.

L'élaboration de super-réseaux a commencé avec les semi-conducteurs et ce n'est que depuis le début des années 1980 que l'on sait correctement réaliser des multicouches métalliques. Des propriétés intéressantes résultent de l'augmentation de la densité des interfaces et du caractère bidimensionnel de ces matériaux. Une ingénierie nouvelle des structures épitaxiées s'est développée avec des utilisations dans les domaines de l'enregistrement magnétique (ou de la réalisation de capteurs), des cavités résonantes supraconductrices et des éléments d'optique pour les rayons X mous ou ultra-violetes lointains.

Les contraintes épitaxiales stabilisent, dans certains cas, des structures cristallographiques métastables qui n'existent pas normalement dans la nature. Cela permet d'ouvrir des champs nouveaux pour la compréhension de la cohésion cristalline et de la formation des interfaces.

En général, il est d'autant plus facile d'obtenir une épitaxie que le désaccord paramétrique entre les deux réseaux est faible. Nous nous sommes intéressé, dans cette thèse, à un cas "défavorable" puisque l'Au et le Ni ont une grande différence de taille d'environ 16 %. Nous pourrions ainsi étudier la contribution d'un "effet de taille" qui est souvent plus difficile à prendre en compte que "l'effet chimique" (tendance à la formation de composés définis...).

Le montage de la chambre de dépôt a commencé avec le début de cette thèse et il s'agit des premiers résultats de ce thème de recherche nouveau pour le laboratoire.

Le premier chapitre sera consacré à l'étude expérimentale des relations d'épitaxies des dépôts de Ni sur les trois surfaces les plus denses de l'Au. Ces surfaces sont obtenues à partir de substrats commerciaux en imaginant une succession d'empilements adéquats qui feront eux aussi l'objet d'une caractérisation structurale.

Le second chapitre s'intéresse à la ségrégation d'équilibre (systèmes Cu-Ni et Ni-Pt) et hors équilibre pendant la croissance (As-Au et Au-Ni). On s'attachera particulièrement aux ingrédients physiques qui gouvernent le phénomène.

La seconde partie de cette thèse sera consacrée à des considérations plus théoriques

où, dans le chapitre III, on s'attachera à optimiser un potentiel interatomique réaliste. Ce potentiel sera testé sur de nombreuses grandeurs physiques avant d'être appliqué à la simulation à 0 K de la solution solide Au-Ni (grandeurs énergétiques et topologiques) ainsi qu'à quelques propriétés des multicouches métalliques.

Enfin, le dernier chapitre aura pour but de retrouver la lacune de miscibilité du diagramme de phase d'équilibre expérimental du système AuNi, de comprendre l'influence des effets de taille et chimique dans son établissement, puis d'étudier la modification du diagramme d'équilibre par l'application d'une contrainte de cohérence. Ces considérations constitueront les premiers éléments de réponse pour comprendre des expériences qui montrent qu'il est possible de stabiliser des dépôts monophasés de solution solide sur des substrats d'Au alors que le diagramme d'équilibre prévoit une tendance à la séparation de phase.

## ELABORATION ET CONTROLE DE LA CROISSANCE

## I Introduction.

## II Dispositif expérimental et préparation des surfaces des substrats.

## A) Description du bâti d'épitanie. Intérêts et inconvénients.

- 1 - Introduction et transport des échantillons.
- 2 - Module de croissance et d'analyse.
- 3 - Préparation et entretien du système d'épitanie.

## B) Préparation de la surface des substrats MgO et GaAs.

- 1 - Chimique.
- 2 - In situ.

## III Les techniques expérimentales in situ principalement utilisées.

## A) Diffraction électronique de haute énergie en incidence rasante (RHEED).

## B) Spectroscopie d'électrons Auger (AES).

## IV Elaboration des surfaces d'Au (001), (110) et (111).

## A) Surface Au(001).

- 1 - Dépôt de Fe sur MgO(001).
  - a) Etude de l'épitanie  $Fe(001) [110] // MgO(001) [100]$ .
  - b) Interprétation selon un modèle géométrique simple.
- 2 - Dépôt d'Au sur Fe(001) // MgO(001).
  - a) Etude de l'épitanie  $Au(100) [001] // Fe(001) [110] // MgO(001) [100]$  et de la reconstruction de surface du type  $(1 \times 5)$ .
  - b) Interprétation selon un modèle géométrique simple.

## B) Surface Au(110).

- 1 - Une orientation originale du Fe sur MgO(110).
  - a) Etude de l'épitanie  $Fe(211) [011] // MgO(110) [001]$ .
  - b) Interprétation selon le modèle de verrouillage.
- 2 - Dépôt d'Au sur Fe(211) // MgO(110).
  - a) Etude de l'épitanie  $Au(110) [001] // Fe(211) [011] // MgO(110) [001]$  et de la reconstruction de surface du type  $(1 \times 2)$ .
  - b) Interprétation selon le critère de la ligne invariante.  
Comparaison avec le modèle de verrouillage.

## C) Surface Au(111).



- 1 - Dépôt de Co sur GaAs(110).
  - a) Etude de l'épitaxie.
  - b) Interprétation selon un modèle géométrique simple.
- 2 - Dépôt d'Au(111) sur Co(110) // AsGa(110).
  - a) Etude de l'épitaxie.
  - b) Interprétation selon le critère de la ligne invariante.

#### V Croissance du Ni.

- A] Sur l'Au (001).
- B] Sur l'Au (111).
- C] Sur l'Au (110).

#### VI Autres études.

#### VII Conclusions et perspectives.

## I Introduction.

L'hétéroépitaxie métallique s'est beaucoup développée depuis une dizaine d'années. Du point de vue industriel, les études ont été principalement motivées par leurs applications dans les domaines de l'enregistrement magnétique perpendiculaire (supports de stockage haute densité de l'information), de la magnétorésistance (capteurs et têtes de lecture), de la supraconductivité (dépôts sur des cavités résonantes) ou de la tribologie (couches de protection contre l'usure).

Jusqu'à présent, la réalisation de ces dispositifs s'est toujours effectuée en parallèle avec les recherches fondamentales associées aux problèmes physiques mis en jeu. En particulier, le mode de croissance, et la structure qui en résulte, s'avère presque toujours avoir des conséquences cruciales sur les propriétés mesurées.

Ce chapitre traite de la caractérisation des épitaxies métal - métal entre les éléments Fe, Co, Au et Ni. L'étude porte essentiellement sur les types de croissances et les orientations relatives mises en jeu. Elle sera effectuée en grande partie grâce aux techniques *in situ* de spectroscopie Auger et de diffraction d'électrons en incidence rasante (RHEED - Reflexion High Energy Electron Diffraction).

Les substrats sont des monocristaux commerciaux  $MgO(001)$ ,  $MgO(110)$  et  $GaAs(110)$ . Leurs choix présentent de nombreux avantages :

- La nature des substrats a été sélectionnée conformément aux objectifs de l'étude : ainsi, nous verrons qu'en imaginant des empilements successifs (qui conservent des relations d'orientations), nous pourrions obtenir des échantillons d'or avec des surfaces de bonne qualité pour les trois orientations (001), (110) et (111). Elles nous permettront par la suite d'analyser les épitaxies du Ni sur l'Au. Le chemin suivi permettra aussi d'étudier des épitaxies métal - céramique : Fe/MgO(001) et Fe/MgO(110) et l'épitaxie métal - semiconducteur : Co/GaAs(110).
- Un état de surface satisfaisant des substrats de MgO est beaucoup plus facile à préparer que celui des surfaces métalliques monocristallines qui obligent à procéder à de longs cycles d'érosions ioniques et de recuit.
- Les échantillons élaborés sont compatibles avec les caractérisations structurales (microscopie électronique, RX...) et magnétiques ultérieures (aimantation...).

En fin de chapitre, on discutera la faisabilité et la caractérisation de multicouches métalliques Au/Ni, Au/Fe ou Au/Co qui permettent de multiplier la densité des interfaces et de donner lieu à des études intéressantes concernant la structure ou le magnétisme. Les principales conclusions des expériences en cours seront rappelées.

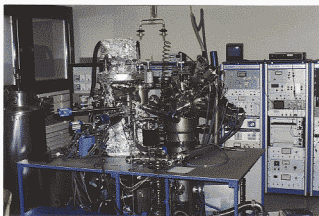


Figure I.1 : Vue générale du bâti d'épitaxie par jets moléculaires. On peut distinguer :

- sur la gauche, l'enceinte d'évaporation équipée de deux canons à électrons, de deux cellules d'effusion, d'un quadropole de masse et d'un RHEED.
- au centre, le sas d'introduction rapide avec sa petite pompe ionique.
- à droite, le bâti d'analyse équipé de l'analyseur MAC2 de son canon à électrons (pour les analyses Auger), d'un canon à ion pour la profilométrie, du canon de rayons X. Le LEED transparent n'est pas visible sur cette photographie car il se situe de l'autre côté du bâti.

Notez que le transfert entre les chambres s'effectue au moyen de cames magnétiques.

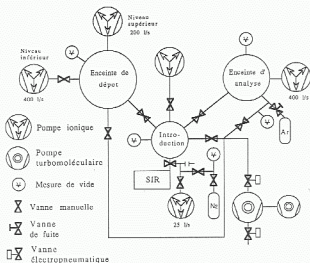


Figure I.2 : Schéma du circuit de pompage du bâti d'épitaxie par jets moléculaires.

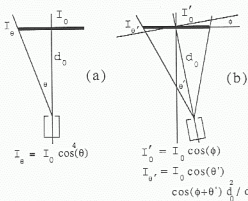


Figure I.3 : Calcul des flux pour les cellules d'effusion dans le cas d'un équilibre thermique idéal lorsque l'axe de la cellule est positionné sur la normale à l'échantillon (a) et lorsqu'il y a une désorientation (b). Le cas des canons à électrons doit être abordé d'une façon complètement différente car il n'y a pas du tout équilibre thermodynamique.

## II Dispositif expérimental et préparation des surfaces des substrats.

### A] Description du bâti d'épithaxie par jets moléculaires. Intérêts et inconvénients.

La mise en place du bâti présenté sur la figure 1.1 a commencé avec le début de cette thèse. Une description sommaire de notre équipement est nécessaire puisque les expériences réalisables sont étroitement liées à des considérations techniques. L'ensemble est constitué de trois éléments fonctionnels : un sas d'introduction, une enceinte d'analyse et une enceinte de dépôt.

#### - 1 - Introduction et transport des échantillons

L'introduction de l'échantillon sous ultra vide se fait au moyen du sas d'introduction RIBER. Il permet d'accéder, à l'aide d'une canne de transfert, à la chambre d'introduction dans laquelle on peut stocker 4 échantillons sur un carroussel. Un four pouvant aller jusqu'à 800 °C permet d'effectuer les traitements thermiques nécessaires à la préparation des surfaces. L'échantillon est généralement collé avec de l'indium sur un "molybloc" : une pièce en molybdène qui peut être emboîtée sur les cannes et les manipulateurs grâce à un système de baïonnettes.

C'est à partir de cette chambre d'introduction que l'on va pouvoir, avec l'aide de deux autres cannes, accéder aux chambres d'évaporation et d'analyse.

#### - 2 - Module de croissance et d'analyse

##### -Module de croissance :

Il constitue le cœur de notre bâti. Un RHEED et un analyseur de gaz permettent de caractériser la structure des surfaces et de quantifier la qualité du vide pendant le dépôt. L'ultra vide doit être maintenu pendant des dépôts longs (on faisant intervenir de grandes vitesses). En effet, si l'on suppose que l'on a un taux de croissance de 1  $\mu\text{m/h}$  (soit environ un plan monatomique par seconde), la pression équivalente sur le substrat est d'environ  $10^{-6}$  torr. Afin de réduire le taux d'incorporation des impuretés en dessous du millionième, il faut que la pression partielle de l'espèce d'impureté soit inférieure à  $1/\varepsilon \cdot 10^{-12}$  torr où  $\varepsilon$  est le coefficient de collage. Dans un système propre, les espèces résiduelles (autres que  $H_2$ ) sont principalement  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  et des hydrocarbures variés. Elles se "collent" facilement sur des panneaux refroidis à l'azote liquide et difficilement sur des parois à haute température.

L'échantillon et les sources d'évaporation sont séparés par un panneau cryogénique, il maintient un environnement thermique stable (pas de désorption privilégiée dans le haut de l'enceinte) et effectue un pompage du vide résiduel. Un blindage en mu-métal, destiné

à limiter l'influence des champs magnétiques créés par les bobines de déviation des canons à électrons sur le faisceau RHEED est posé directement sur le panneau cryogénique. Il diminue l'action de pompage du côté de l'échantillon ce qui impose de rajouter un pompage supplémentaire sur le haut de l'enceinte (voir la figure I.2).

La dimension de la chambre n'est pas déterminée par la grandeur du porte échantillon (1 pouce de diamètre = 2.54 cm) mais par les mouvements qui lui sont associés, par les sources d'évaporation et leurs dispositifs de mesure. Le manipulateur doit pouvoir orienter le substrat pendant les observations RHEED et permettre tous les transferts. Comme le flux au niveau du substrat est inversement proportionnel à la distance au carré à la source, on a intérêt, pour ne pas avoir de limitation pour obtenir des flux élevés, à placer la source la plus proche possible du substrat sans toutefois sacrifier l'uniformité du dépôt. Dans notre cas, cette distance est de l'ordre de 20 cm.

Dans l'hypothèse d'un *équilibre thermique idéal*, (Knudsen, 1909) et en supposant une distribution de Maxwell des vitesses des molécules effusées, le flux central (voir figure I.3) s'écrit :

$$I_0 = \frac{1}{d_0^2} \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T}} = 3.51 \cdot 10^{22} \frac{PA}{d_0^2 \sqrt{MT}}$$

P en torr, T en K, A en  $\text{cm}^2$  ouverture de la cellule, M poids moléculaire,  $k_B$  constante de Boltzmann et  $d_0$  (cm) distance entre l'ouverture de la cellule et le centre du substrat.

Pour la géométrie non axiale de notre montage, il se rajoute un facteur géométrique :

$$I_{\theta'} = I_0 \cos\theta' \cos(\Phi + \theta') \frac{d_0^2}{d'^2}$$

Des sources d'effusion de notre bâti ont été étudiées et conçues par Chatillon et Jeymond, 1992. Elles sont en cours de test et sont montées sur le système à peu près au même niveau que les canons à électrons. Compte tenu de l'espace disponible sous le panneau cryogénique, l'encombrement des cellules est imposé. Elles bénéficient d'une plus grande stabilité thermique que les canons à électrons, mais il faut effectuer des variations de température lentes pour parvenir au point de fonctionnement (problèmes de dilatation thermique).

Ces cellules étant en cours de test, nous avons utilisé pour réaliser nos expériences des évaporateurs constitués par des canons à électrons. D'une façon générale, ils sont souvent utilisés pour produire des flux d'espèces à faible pression partielle de vapeur saturante. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la charge grâce à une déflexion magnétique. Un double balayage X-Y permet de répartir la puissance (6 kW au maximum) sur une zone d'environ  $1 \text{ cm}^2$ , cela a pour conséquence d'augmenter l'angle d'émission du faisceau moléculaire et

donc d'augmenter l'uniformité du dépôt. Les bords de la charge sont refroidis par contact avec un creuset en cuivre dans lequel circule un débit d'eau constant.

Les canons permettent d'évaporer des matériaux réfractaires ( $Al_2O_3$ ,  $MgO...$ ) avec des températures locales qui peuvent dépasser 2500 K. Malheureusement comme pour la cellule d'effusion classique, l'évaporation n'est pas congruente : au dessus de la charge, il existe un plasma et les mécanismes d'évaporation sont difficilement contrôlables. Il n'y a pas d'équivalent à la relation de Knudsen (précédemment citée) qui permet de prévoir, à température donnée, les proportions des flux à partir des masses des molécules mises en jeu. Pour obtenir la stoechiométrie d'un composé, il faut recourir à des codépositions ou à une compensation en espèce gazeuse près du substrat (ce qui peut aussi modifier les coefficients de collage). La technique d'ablation laser qui se développe depuis quelques temps (*MRS bulletin*, 1992) semble bien adaptée pour effectuer directement les évaporations congruentes.

La température locale à la surface de la charge dépend fortement de l'efficacité du refroidissement : il existe un gradient de température important entre la matière qui reçoit le flux d'électrons et les bords de la charge qui sont refroidis par le creuset.

Les inconvénients du bombardement électronique par rapport aux cellules d'effusion sont nombreux mais il existe des solutions qui font que l'on peut adapter leur utilisation à l'ultra vide :

- Ces sources prennent plus de place ce qui entraîne un surdimensionnement des enceintes et des pompes.
- Leur utilisation entraîne une surchauffe considérable du canon (et du bâti en général par rayonnement et réflexion) et donc un fort dégazage. Sur notre bâti, on pourrait par exemple prévoir un refroidissement externe des parois chaudes de la chambre (en plus du panneau cryogénique qui cloisonne déjà la zone d'évaporation de celle du dépôt).
- Les sources sont obligatoirement horizontales. Des écailles formées sur le panneau cryogénique peuvent se détacher et tomber dans les charges ce qui impose un nettoyage régulier de certaines pièces.
- Pour finir, les canons à électrons sont plus difficiles à régler que les cellules d'effusion (il est courant que les vitesses de dépôt fluctuent de 20 %). Il faut obligatoirement recourir à des boucles de régulation et à des instruments de mesure des flux efficaces.

Dans ce travail, les flux d'évaporation sont en général mesurés et régulés à l'aide de deux balances à quartz XTC (LEYBOLD HERAEUS) dont le principe est décrit par *Lu Chih-shun*, (1974-1975). Elles régulent indépendamment la puissance des canons par rapport à une consigne constituée par une vingtaine de paramètres (dont la vitesse de dépôt,

l'épaisseur totale déposée...). Tous ces paramètres peuvent être modifiés au cours du temps au moyen d'un micro-ordinateur. Cela nous permet d'élaborer une très grande variété de structures : codéposition avec des variations de gradients de composition, multicouches avec des épaisseurs variables...

L'étalonnage des oscillateurs s'effectue sur des échantillons spécifiques à l'aide des techniques disponibles au sein du service des Matériaux et Microstructures du CENG : diffraction de rayons X (avec des multicouches), rétrodiffusion Rutherford et rugosimètre (DEKTAK). Pour cette dernière technique, une pointe se déplace sur la surface et on enregistre son altitude. Ces techniques sont utilisables pour les épaisseurs faibles ( $< 500 \text{ \AA}$ ), seul le Talystep nécessite des dépôts un peu plus épais, de l'ordre de  $1000 \text{ \AA}$ , non pas à cause de sa résolution verticale (donnée pour  $5 \text{ \AA}$  par le constructeur et que j'ai pu vérifier à partir de standards), mais à cause de la difficulté de faire une marche bien définie (problème d'ombrage).

L'étalonnage in situ se fait au moyen des oscillations RHEED dont le principe sera discuté plus loin.

D'autres solutions auraient pu être choisies pour réguler la vitesse de croissance. Les modifications des propriétés optiques (voir Houdy, 1990) des matériaux sont souvent utilisées pour les croissances de dépôts protecteurs ainsi que certaines propriétés spectroscopiques. En particulier la SENTINEL (LEYBOLD-HERAEUS) qui possède une résolution du contrôle de la vitesse de dépôt identique à celle de l'XTC (c'est à dire  $0.1 \text{ \AA/s}$ ). Le flux moléculaire pénètre dans le senseur où les particules interagissent avec un flux d'électrons de basse énergie. Certains atomes sont excités et émettent des photons de longueur d'onde caractéristique du matériau. Le comptage de ces photons permet ensuite d'accéder à la vitesse d'évaporation. Une application intéressante de cette technique est donnée par Gagol *et al*, 1987.

#### -Module d'analyse :

Il comprend un LEED transparent ainsi qu'un analyseur MAC2 (RIBER) qui permet de faire de la spectroscopie Auger et, depuis peu, de la spectroscopie X (XPS-ESCA). Les techniques principalement utilisées dans cette thèse seront détaillées dans les paragraphes suivants.

### **- 3 - Préparation et entretien du système d'épitaxie**

Comme pour tous les bâti ultra vide, une procédure rigoureuse de préparation des chambres et d'utilisation quotidienne doit être suivie.

- Une circulation de  $N_2$  sec doit être maintenue autant que possible durant les ouvertures (de même pour l'introduction des échantillons dans le SIR) pour faciliter



le pompage ultérieur et éviter les oxydations.

Après que le système ait été exposé à l'atmosphère, on doit effectuer un étuvage à environ 200 °C (cette température peut varier localement) pendant au moins 48 heures avant de pouvoir obtenir (après refroidissement) la pression limite. Une coiffe métallique avait été initialement prévue par RIBER, mais avec toutes les modifications apportées au bâti, son utilisation devient lourde et délicate, aussi, nous effectuons en général l'étuvage à l'aide de cordons chauffants qui sont faciles à mettre en place mais qui ont l'inconvénient de ne pas garantir une bonne homogénéité de température (la puissance n'est pas suffisante pour chauffer les pièces les plus volumineuses). Une solution consisterait à avoir un grand nombre de ces cordons et à réguler leurs températures indépendamment en fonction de la zone traitée ou à utiliser un tissu chauffant qui habille tout le bâti. Il est aussi possible d'utiliser en complément des lampes rayonnantes placées à l'intérieur de la chambre.

- Les charges doivent être dégazées lorsqu'elles sont neuves ou lorsqu'elles n'ont pas été utilisées depuis longtemps. On suit l'évolution du vide moyen avec les jauges ou plus précisément avec l'analyseur de gaz (par exemple, on a remarqué que les charges de fer restituent essentiellement de l'azote lors d'un dégazage).

Il en va bien sûr de même pour les canons à électrons et les filaments de sublimation de titane.

- Tout ce qui est rentré dans le bâti doit avoir été nettoyé chimiquement afin de garantir une bonne propreté et un bon comportement vis-à-vis d'un chauffage éventuel.

En particulier pour les molybdes, on effectue le traitement suivant :

---

Molybdes
----------

- (1) Dégraissage avec trichloréthylène (si nécessaire) puis rinçage avec acétone puis méthanol.
  - (2) Attaque acide dans  $H_2O + HNO_3 + HCl$  (1 : 2 : 1). L'utilisation de  $HNO_3$  est délicate : formation d'un dépôt noir par oxydation à l'air (qui nécessite un rinçage à l'eau) et certaines recettes s'en passent.
  - (3) Rinçage à l'eau désionisée (résistivité > 18 M $\Omega$ ) au repos.
  - (4) Rinçage à l'eau désionisée courante.
  - (5) Séchage  $N_2$  sec.
-

- Les molyblocs propres non utilisés sont stockés dans une étuve à 90 °C sous vide primaire.
- Cette façon de procéder permettra de mesurer clairement les désorptions du substrat (voir le paragraphe suivant) sans qu'elles se superposent avec celles du molybloc.

## B) Préparation de la surface des substrats

La préparation d'une surface atomiquement propre et qui ne possède pas trop de défauts est la première étape incontournable de l'obtention d'une croissance épitaxiale. La connaissance de l'état initial de la surface est déterminée par des moyens de caractérisation utilisés qui peuvent apporter des informations complémentaires : un même échantillon considéré comme bon par diffraction LEED<sup>1</sup> peut s'avérer mauvais en microscopie par effet tunnel.

Les moyens dont nous disposons *in situ* nous permettent de quantifier :

- la chimie : avec un spectromètre Auger (ou l'XPS) qui nous apprend quels sont les contaminants résiduels (avec les limites de détection imposées par la technique).
- la structure : avec deux dispositifs de diffraction d'électrons. Le RHEED (d'énergie inférieure à 50 keV et en incidence rasante) et le LEED (énergie inférieure à 680 eV et en incidence presque normale).

On peut trouver une méthodologie commune à la préparation des différents substrats bien que les procédures exactes varient d'un cas à l'autre.

- Dans une première étape, il s'agit d'enlever les contaminants résiduels de la surface ainsi que les dommages résultant de l'élaboration (coupure puis polissage).
- Ensuite, on crée une couche de passivation sur cette surface qui servira à protéger le substrat lors de son introduction dans le système.
- Immédiatement avant la croissance (pour éviter une contamination du vide résiduel dans le bâti), la couche de passivation est désorbée de telle sorte qu'une surface fraîche soit disponible pour initier l'épitaxie.

### - 1 - Méthodes chimiques de préparation

Plusieurs recettes (plus ou moins empiriques) ont été développées pour traiter chimiquement la surface, nous ne donnerons que celles qui se rapportent à la préparation de GaAs et de MgO.

---

<sup>1</sup> En LEED, la longueur de cohérence de la diffraction est très faible.

Les substrats initiaux peuvent avoir des qualités très diverses aussi bien du point de vue chimique que du point de vue structural. Les monocristaux de GaAs proviennent d'une production locale (arrêtée depuis quelques années) et ont une qualité microélectronique. Les cristaux de MgO proviennent de l'entreprise SUMTOMO. Tous les substrats sont découpés avec un angle de désorientation d'environ  $\pm 0.5^\circ$ .

---

Substrat GaAs

- (1) Dégraissages pendant 5 minutes dans du trichloroéthane juste en dessous de son point d'ébullition, puis rinçage avec du trichloroéthane froid. Rinçage 5 minutes dans de l'acétone puis encore 5 minutes dans le méthanol (on complètera si l'on veut par 5 minutes de plus dans le propanol).
  - (2) Rinçage pendant 5 minutes dans l'eau désionisée.
  - (3) Deux minutes dans  $H_2SO_4$  pur pour enlever les contaminants.
  - (4) Eroder la surface dans une solution au repos de  $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$  (péroxyde d'hydrogène) et d'eau (4 : 1 : 1) pendant 2 minutes. Cette solution doit être préparée au préalable : on dilue l'acide sulfurique dans l'eau et on laisse refroidir pendant 5 minutes. On met le peroxyde dans un autre récipient et on lui additionne l'acide sulfurique. On laisse ensuite refroidir le mélange dans un bain-marie à l'eau froide.
  - (5) Passiver la surface dans de l'eau désionisée pour former un oxyde protecteur, tout d'abord 30 secondes dans de l'eau au repos puis 5 minutes sous l'eau courante.
  - (6) Dernière attaque légère pendant 2 minutes dans un mélange acide chlorhydrique-eau (1 : 1) maintenu froid.
  - (7) Recommencer (5).
  - (8) La surface étant hydrophobe, la sécher avec du  $N_2$  sec.
- 

Substrat MgO

- (1) Dégraissage pendant 5 minutes dans du trichloroéthane juste en dessous de son point d'ébullition, puis rinçage avec du trichloroéthane froid. Rinçage 5 minutes dans de l'acétone puis encore 5 minutes dans le méthanol (on complètera si l'on veut par 5 minutes de plus dans le propanol).
  - (2) Le transport se fait dans l'alcool.
-

## B.2 Préparation in situ du substrat

### Substrat GaAs

D'une façon générale, un substrat de GaAs préparé selon la recette précédente possède une figure RHEED ponctuelle. Lorsque l'on augmente la température pour désorber la couche d'oxyde, la figure développe des raies allongées centrées sur les pics de Bragg du volume (plus parfois des raies supplémentaires) et des lignes de Kikuchi. Elles sont l'indication que la surface devient plus plate, que la qualité cristalline de surface s'est améliorée (finesse des raies) et les motifs supplémentaires indiquent l'arrangement atomique de la surface (reconstruction). Des informations complémentaires concernant l'interprétation des figures de diffraction RHEED seront données dans le paragraphe III.A. Par spectrométrie Auger, on peut contrôler que les traces de contamination disparaissent et déterminer la stoechiométrie en Ga et en As.

Seules les orientations (100) et (110) ont été utilisées dans cette thèse.

#### Surface (100) :

C'est une des surfaces de semi-conducteur les plus étudiée du fait de son utilisation pour des problèmes technologiques. Les thèmes d'étude sont très variés avec des expériences de photoémission (Larsen et Chadi, 1988), l'étude des clichés RHEED (Neave et al., 1983), de spectrométrie Auger (Massies et al., 1980) et maintenant de spectroscopie par effet tunnel (Pashley et al., 1988).

Suivant les conditions expérimentales, il est possible d'observer de très nombreuses reconstructions qui sont reliées aux taux de couverture (en As par exemple). En partant d'une surface riche Ga jusqu'à une surface riche As, on observe une succession de surstructures, en ne les citant pas toutes on obtient déjà la séquence :

$$c(8 \times 2) \rightarrow 4 \times 6 \rightarrow 1 \times 6 \rightarrow c(2 \times 8) \rightarrow c(4 \times 4) (1 \times 1)$$

riche Ga

riche As

Avec un recuit de 580 °C pendant quelques minutes, on désorbe l'oxyde natif de Ga qui résulte du traitement chimique (voir Springthorpe et Mandeville, 1988) jusqu'à faire apparaître les reconstructions  $c(8 \times 2)$  et/ou  $(4 \times 2)$  qui sont toutes les deux des surfaces riches Ga (Cho, 1976). Ces deux reconstructions mettent en jeu des énergies voisines. Du fait de difficultés technologiques : mesures de température précises et impossibilité d'effectuer un arrêt instantané du chauffage, on stabilise l'une ou l'autre de ces reconstructions. La

quantité d'As présente en surface est donc mal contrôlée, nous verrons quelles en sont les conséquences dans le chapitre II. Un moyen pour résoudre ce problème serait par exemple d'utiliser une cellule d'As pour stabiliser la surface  $c(4 \times 4)$ , la stoechiométrie de la surface serait alors bien déterminée.

#### Surface (110) :

C'est une surface qui ne présente pas de reconstruction (la stoechiométrie est mieux respectée) mais qui possède une forte relaxation (Meyer *et al.*, 1979). Nous suivons la même procédure de préparation que pour la surface GaAs(100). La durée du recuit est estimée à partir de la finesse et de l'intensité des raies de diffraction RHEED et des lignes de Kikuchi.

#### Substrat MgO

Le recuit sous ultra vide que nous effectuons procède en plusieurs étapes :

- La première consiste à faire désorber à une température inférieure à 200 °C l'eau du molybloc et du substrat (et tous les corps qui sont faiblement liés à la surface) pendant environ 2 heures.
  - Le second palier se situe à 350 °C pour traiter la contamination en C. Pour une température trop haute, le carbone résiduel (dont nous parlerons un peu plus loin) semble se lier encore plus à la surface (cette conclusion se déduit des expériences Auger) comme si l'on avait un phénomène de craquage.
  - Ensuite on effectue une rampe de température pendant environ 3 heures jusqu'à la température de 450° à laquelle on ne reste qu'une quinzaine de minutes.
- Ces opérations sont effectuées la nuit et finissent au matin quand les premiers dépôts peuvent commencer. On limite ainsi la pollution par le vide résiduel.

Les analyses Auger de cette surface montrent clairement qu'il reste une contamination en carbone. La présence de C est classique avec ce type de préparation (voir Kadaji *et al.*, 1976 et Hubert et Gilles, 1985). Elle ne peut être supprimée que si l'on effectue des recuits à haute température (>1500 °) sous atmosphère d'O<sub>2</sub> (voir la revue récente de Crozier *et al.*, 1992 et ses références), cette méthode permet d'obtenir pour les surfaces (001) des régions planes étendues, séparées par des marches monoatomiques. Le plan naturel de clivage de MgO correspond à l'orientation (001). Sur la face clivée, Crozier *et al.* observent par microscopie électronique en réflexion des marches d'une dizaine de plans atomiques

de haut le long des directions [010] et [100]. Si l'on traite cette surface avec de l'acide phosphorique chaud (100 °C), on crée des facettes (111).

La planéité des surfaces de nos échantillons a pu être déduite des observations de microscopie électronique à haute résolution :

- Bayle et Thibault (1992) confirment que la surface (001) possède des marches de faible hauteur (en général monatomiques et parfois jusqu'à 4 plans) et mesurent les désorientations du substrat ( $<0.5^\circ$ , ce qui est conforme à ce qui est annoncé par le vendeur).

- Rouvière (1992) observe que les marches sont beaucoup plus hautes pour l'orientation (110) (elles peuvent aller jusqu'à 40 Å) et constituent des points d'ancrage privilégiés pour les grains (et les domaines) des dépôts ultérieurs de Fe.

### III Techniques d'observation in situ

#### A) Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante.

La technique RHEED (diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante) est très utilisée dans tous les bâtis d'épitaxie par jets moléculaires car elle permet d'obtenir en temps réel :

- Des informations statiques qui résultent de l'observation directe du diagramme de diffraction et qui renseignent sur :

- a) la préparation du substrat.
- b) le désordre de surface (plansire ou résultant des processus de croissance).
- c) les reconstructions de surface.
- d) les distances caractéristiques (paramètres de maille, relaxations de contrainte, distorsions de réseau...).
- e) les relations épitaxiales lorsque l'on met deux matériaux en présence.

- Des informations dynamiques (voir une revue de Joyce, 1990) qui découlent de l'analyse des variations d'intensité de la diffraction pendant la croissance. Les informations portent sur :

- a) la vitesse de croissance.
- b) la diffusion de surface et les modes de croissance (par front de marche ou par remplissage de terrasse).
- c) le contrôle de la croissance : composition (lorsqu'il y a plusieurs éléments), température optimale du dépôt...

d) de la rugosité des interfaces (dissymétrie dans une multicouche...).

Dans ce paragraphe, il sera fait un bref rappel de quelques notions qui seront utiles pour interpréter les résultats obtenus dans ce chapitre.

### - 1 - Informations statiques dans le cadre de l'approximation cinématique.

Les techniques de diffraction renseignent directement sur la symétrie translationnelle du système grâce au concept de réseau réciproque.

Par exemple, la diffraction dans le volume (périodique dans les trois dimensions) donne lieu à une série de faisceaux diffractés qui s'expliquent en terme de conservation d'énergie et de moment lorsqu'on additionne les vecteurs du réseau réciproque. Pour un système tridimensionnel, si le vecteur d'onde incident est  $\mathbf{k}$  et le vecteur d'onde émergent est  $\mathbf{k}'$  alors la conservation de l'énergie entraîne  $k^2 = k'^2$  et la conservation du moment donne  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}_{hkl}$  où  $\mathbf{g}_{hkl} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$ . Les vecteurs primitifs de translation du réseau réciproque  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  sont reliés à ceux de la maille directe  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  par :

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{V}, \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{V}, \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{V} \text{ où } V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{c}.$$

Une représentation graphique pratique des relations de conservation consiste à tracer la sphère d'Ewald (voir la figure L4).

Pour des phénomènes de diffraction qui ne mettent en jeu que la surface, la situation est très similaire. Mais, puisque la surface n'est périodique qu'en deux dimensions, seule la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface est conservée lorsqu'on additionne un vecteur d'onde du réseau réciproque. En distinguant les composantes parallèles et perpendiculaires à la surface, la conservation de l'énergie s'écrit encore :  $k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2 = k'_{\parallel}^2 + k'_{\perp}^2$  mais la conservation du moment s'écrit :  $\mathbf{k}'_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel kl}$  avec  $\mathbf{g}_{hkl} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^*$  et  $\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{n}}{A}$ ,  $\mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{n} \wedge \mathbf{a}}{A}$ ,  $A = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{n}$ . ( $\mathbf{n}$  normale à la surface).

La construction d'Ewald correspondant à une géométrie de réflexion est indiquée sur la figure L5.

Si  $\lambda$  est la longueur d'onde des électrons incidents, le rayon de la sphère d'Ewald est défini par :  $\lambda^{-1} = |\mathbf{k}| / 2\pi$  ( $\mathbf{k}$  a son extrémité sur l'origine du réseau réciproque). On utilise souvent des voltages d'accélération importants (de 10 à 50 keV). L'énergie est donc suffisante pour faire fluorescer un écran sans l'aide d'une post accélération des électrons diffractés. Cela entraîne aussi que le rayon de la sphère d'Ewald correspond à 50 à 100 fois le paramètre du réseau réciproque. La figure de diffraction idéale correspondrait à l'intersection de cette sphère et d'une droite. En fait, l'observation de raies ayant une largeur et une longueur non négligeables provient d'un écart à l'idéalité. Le réseau réciproque bidimensionnel est constitué de petits cylindres (l'ordre n'est pas parfait). De plus, le faisceau

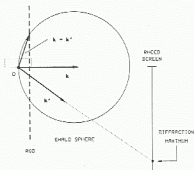


Figure I.4 : Construction d'Ewald dans le plan du faisceau incident montrant la formation d'un pic (ou d'une ligne) de diffraction sur l'écran fluorescent.

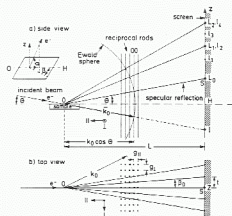


Figure I.5 : La construction d'Ewald illustrant l'origine des figures RHEED (les échelles ne sont pas respectées). (a) Vue de face où  $L_n$  correspond aux zones de Laue pour la surface du cristal idéal. Les points intermédiaires  $l_n$  correspondent au cas où  $g_g = g_g/2$  ( $g$ , vecteur réciproque de la surface). (b) Vue de dessus avec une projection de la sphère d'Ewald sur un plan parallèle à la surface de l'échantillon (d'après Baldereschi et Psarici, 1988).



primaire n'est jamais monochromatique et possède une divergence. La sphère d'Ewald est donc en pratique une pellicule sphérique<sup>1</sup>.

Les conditions de réflexion sont obtenues pour une incidence rasante du substrat et pour une surface lisse. Si la surface est rugueuse, alors on obtient un diagramme de transmission à travers les aspérités de la surface. La sphère d'Ewald intersecte un réseau tridimensionnel et la figure de diffraction est constituée par un réseau de taches. On pourra, suivant les matériaux étudiés et la géométrie du montage expérimental, observer les zones de Laue d'ordre 1 ou plus... (pour des détails supplémentaires voir par exemple Mahan et al., 1990).

En fait l'interaction entre les électrons et le cristal est forte et la théorie cinématique néglige l'atténuation du rayon incident lorsqu'il passe au travers des différentes couches atomiques, l'excitation des faisceaux secondaires et les interférences entre le faisceau primaire et les faisceaux diffractés. Les raies ou des taches allongées proviennent de la diffraction du réseau de surface et voient leurs intensités modulées par le réseau tridimensionnel sous-jacent. Une complication supplémentaire provient de la réfraction. Lorsque les électrons traversent la barrière du potentiel de surface, ils gagnent une énergie qui correspond au potentiel interne et sont ainsi réfractés lorsqu'ils entrent dans le solide (Lehmpfuhl et al., 1991). Ce phénomène peut être pris en compte dans la construction d'Ewald où  $k_{\perp}$  est modifié (voir par exemple Herman et Sitter, 1989).

Le comportement dynamique de la diffraction a des conséquences importantes sur les observations expérimentales. Par exemple :

- ⊙ Lorsqu'on change l'angle d'incidence des électrons, l'intensité du pic spéculaire ou des pics de Bragg change<sup>1</sup>.
- ⊙ La propagation des électrons dans le cristal rend le faisceau divergent et quasiment monocinétique ce qui donne lieu aux lignes de Kikuchi (qui sont en réalité des segments d'hyperboles).
- ⊙ Des effets de résonance (Miyake et Hayakawa, 1970) résultent de l'interaction dynamique entre plusieurs ondes diffractées.

## - 2 - Informations dynamiques.

---

<sup>1</sup> Les deux défauts de monochromaticité et de divergence angulaire déterminent aussi la longueur de cohérence du faisceau.

<sup>1</sup> Joyce et al., 1986 et Dobson et al., 1987 tracent les spectres : intensité mesurée en fonction de l'angle d'incidence et comparent leurs résultats aux prédictions du modèle cinématique.

Il est possible d'avoir accès à la dynamique de croissance en enregistrant les variations d'intensités en différents points du diagramme de diffraction. Dans notre montage expérimental, nous disposons de deux façons d'effectuer les mesures :

○ à partir d'un système constitué par une fibre optique et de lentilles qui permet de recueillir un signal lumineux provenant d'une zone d'environ  $1.5 \text{ } \mu\text{m}^2$ . La source lumineuse est directement enregistrée sur l'écran fluorescent ou sur un écran vidéo : une caméra CCD permet d'enregistrer la figure de diffraction et de la stocker sur bande vidéo au moyen d'un magnétoscope. Le signal est ensuite transformé en tension par une photodiode. L'avantage d'avoir un film du dépôt permet d'analyser précisément l'évolution des figures de diffraction au cours du dépôt et de regarder les oscillations RHEED en différents points du diagramme (pour un azimut fixé). Cela permet aussi d'éviter les problèmes de déphasage ou de normalisation des intensités entre les mesures effectuées sur un même échantillon.

○ à partir d'images numérisées. Une carte d'acquisition montée sur un ordinateur Macintosh permet de numériser le signal de sortie de la caméra ou du magnétoscope (il est aussi possible de sélectionner une zone pour ne pas avoir des tailles d'images trop importantes). Tous les traitements d'images classiques sont alors disponibles, en pratique, nous utilisons le logiciel public *Image* (version 1.37).

Des coefficients de transmission différents sont associés à ces deux méthodes, il faudrait en tenir compte si on effectuait une analyse quantitative des intensités (comme pour le LEED). Ce type d'étude ne s'est pas encore beaucoup développé aussi bien du point de vue théorique (Nagano, 1990) que du point de vue expérimental.

Les expériences de diffraction de rayons X de surface et de microscopie par effet tunnel ont confirmé l'interprétation initiale des oscillations RHEED faite par Neave et *al.*, 1983, c'est cette théorie que nous rapportons ici.

Lors d'un mode de croissance couche par couche (Type Frank - van der Merwe) où la croissance procède par nucléation 2D, l'évolution de la rugosité est corrélée à la variation de la densité de nucléites 2D au cours de la croissance. Dans ce modèle idéal, la densité de nucléites 2D est maximale pour un recouvrement égal à la demi couche. On a alors une rugosité maximale et donc un minimum de réflectivité de la surface. Au delà, la taille des îlots augmente et la réflectivité s'accroît jusqu'à la formation de la couche complète. Cette séquence explique le comportement oscillant de l'intensité réfléchie. Elle suppose aussi que la longueur de diffusion d'un atome arrivant aléatoirement sur la surface est inférieure la distance entre les terrasses.

Souvent la croissance n'est pas idéalement 2D. Elle peut commencer dans un nouveau plan

avant que le plan précédent ne soit complet. Cette explication a été initialement proposée par Neave, 1984 pour expliquer l'amortissement des oscillations en cours de croissance et a été confirmée depuis par de nombreuses observations expérimentales.

L'amortissement des oscillations jusqu'à un niveau stationnaire entraîne qu'il existe une densité de nucléites 2D d'équilibre. Il existe aussi une densité de marches d'équilibre puisque la longueur moyenne entre les terraces est gouvernée par la diffusion sur la surface. En général, l'amortissement est plus rapide à haute température car elle permet d'atteindre plus rapidement cette longueur d'équilibre entre les terraces.

Si la longueur de diffusion d'un atome sur la surface (induite par des processus de thermalisation) est supérieure à la distance entre marches, alors on peut avoir une croissance par avancée de marches<sup>1</sup>.

Après l'arrêt de la croissance, l'intensité mesurée "récupère" la valeur qu'elle avait au début de la croissance (toutes choses étant égales par ailleurs). Ce phénomène dépend du point exact où on arrête l'oscillation (Joyce et al., 1986) et se fait avec plusieurs constantes de temps qui mettent en jeu des portées de diffusion ou de relaxation plus ou moins longues. L'interruption de la croissance pendant les dépôts de multicouches ou de puits quantiques a été motivée par une augmentation de la planéité des interfaces si bien qu'il existe maintenant des croissances "pilotées à partir des oscillations RHEED". Le temps de récupération des métaux étudiés dans cette thèse (et cela semble général) est très long si on le compare à celui des semi-conducteurs.

Enfin, il reste à expliquer les oppositions de phase et les doubléments de période. La diffraction diffuse est maximale (beaucoup de défauts topologiques) lorsque la réflectivité spéculaire des terraces est minimale. Suivant les zones du diagramme qui sont enregistrées, l'une de ces deux contributions peut dominer l'autre ou bien il peut y avoir une superposition, ce qui donne lieu à des harmoniques.

Quelques illustrations de ces phénomènes seront données lors des paragraphes suivants.

### III B) La spectroscopie Auger.

Les grandeurs physiques associées à cette technique doivent être détaillées car elles seront utilisées dans tous les chapitres expérimentaux de cette thèse pour caractériser chi-

---

<sup>1</sup> Ce type de croissance est parfois préféré car il entraîne moins de défauts qu'une nucléation aléatoire sur les terraces. La notion de défaut dépend essentiellement des propriétés observées.

miquement les surfaces, pour établir les modes de croissance ou pour effectuer de la profilométrie Auger sous faisceau d'ions (voir l'annexe 1).

### a) Généralités.

#### -Création de l'électron Auger :

Sous l'excitation d'un faisceau monochromatique (d'énergie primaire  $E_p$ ), un matériau réémet une distribution  $N(E)$  qui peut être schématiquement découpée en trois régions dans le spectre d'énergie :

- a) Aux hautes énergies ( $E \simeq E_p$ ): des électrons sont diffusés élastiquement par la surface (c'est ce phénomène qui est utilisé dans les expériences RHEED et LEED).
- b) Une région où des électrons diffusés inélastiquement restent néanmoins caractéristiques du pic élastique et nous donnent des informations:
  - pour  $E_p$  faible, sur la structure électronique et/ou les modes de vibration du réseau (ELS).
  - pour  $E_p$  suffisamment élevé, sur la densité d'états inoccupés près du niveau de Fermi (EELNES) et/ou sur l'ordre local (EELFS).
- c) Les électrons secondaires "vrais" qui, eux, ne dépendent pas de l'énergie primaire. Ils peuvent être utilisés pour faire de la spectrométrie d'électrons secondaires ou bien, ce qui nous intéresse ici, pour faire de la spectrométrie Auger. Les électrons Auger contribuent au spectre d'énergie en tant que petits pics qui émergent du fond moyen des électrons secondaires (voir la figure I.6).

A ce stade, il faut définir la notion de *section efficace* qui joue un rôle fondamental dans toutes les interactions abordées en physique (dans notre cas, ce sera l'ionisation). La section efficace  $\sigma$  est l'aire utile que présente la cible pour une interaction donnée, quelle que soit sa nature. D'une manière plus générale (et pour des cibles ponctuelles),  $\sigma$  est le rapport du nombre d'interactions au nombre de particules incidentes. C'est donc la probabilité rapportée à une cible individuelle.

Les tentatives pour obtenir  $\sigma$  sont nombreuses (Powell, 1976), il semble que la formule de Gryzinski (1965) soit aujourd'hui, la plus couramment utilisée (les vérifications expérimentales étant en bon accord avec les prédictions). Pour une variable réduite  $\epsilon = \frac{E_p}{E_i}$ ,  $E_p$  énergie primaire et  $E_i$  énergie d'ionisation de l'électron Auger (qui sera définie plus précisément un peu plus tard), la section efficace d'ionisation s'écrit :

$$\sigma(\epsilon) = 6.1510^{-14} \frac{1}{E_i^2} \frac{1}{\epsilon} \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right)^{3/2} \left[ 1 + \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{1}{2\epsilon} \right) \text{Log}(2.7 + \sqrt{\epsilon - 1}) \right]$$

La représentation graphique de cette équation montre que l'ionisation est optimale pour  $\epsilon$  dans une fourchette de 3 à 5.

L'émission Auger résulte de la désexcitation non radiative d'un atome dans un état une fois ionisé. Supposons que le niveau de cœur où la lacune est créée possède l'énergie  $E_u$ . L'atome doit relaxer son énergie en réorganisant sa densité électronique. Un électron d'une couche externe  $E_v$  vient remplir cette lacune, il en découle une énergie cinétique d'excès  $E_u - E_v$  qui peut ensuite être communiquée à un photon X ou à un autre électron, appelé Auger, de niveau  $E_W$  qui est alors éjecté (d'une couche identique ou plus externe que celle de V). Ces deux processus sont compétitifs car à la base, la même lacune intervient. L'effet Auger sera prépondérant pour des éléments dont le numéro atomique  $Z$  est inférieur à 34. La nomenclature classiquement utilisée pour décrire les transitions électroniques (celle du couplage j-j des spectroscopistes) rend mal compte de la double ionisation de l'état final mais permet simplement de préciser les électrons mis en jeu. Par convention, les électrons de cœur sont nommés C et ceux de valence V, et plus précisément, on détaille parfois les couches K, L, M, N avec des indices correspondants aux différents niveaux.

L'énergie de l'électron Auger peut être estimée de nombreuses façons plus ou moins approchées. Une des plus récentes (Shirley, 1973), nous montre la difficulté d'une telle entreprise :

$$E_{UVW} = E_U - E_V - E_W - F(VW : x) + R_x^{int.} + R_x^{ext.} + e\phi$$

⊙  $F(VW:x)$  interaction coulombienne entre les deux trous V et W de l'état atomique final x.

Les deux contributions suivantes introduisent l'énergie de relaxation additionnelle due à la présence du trou V lors de l'émission de W.

⊙  $R_x^{int.}$  énergie de relaxation intra-atomique d'un atome isolé dans l'état x. Ce terme "statique" traduit la diminution de l'énergie de l'orbitale V par rapport à un état gelé. Larkins, 1982 rajoute une contribution dynamique à ce terme.

⊙  $R_x^{ext.}$  énergie de relaxation inter-atomique de l'atome dans l'état x à deux trous : l'entourage de l'atome ionisé fournit lui aussi une contribution.

⊙  $e\phi$  travail de sortie du matériau (par convention, on réfère les énergies par rapport au niveau de Fermi).

Pour appliquer cette relation, les énergies de liaisons positives  $E_i$  et le travail de sortie sont mesurés (par exemple par XPS) et toutes les autres contributions sont calculées.

Plusieurs commentaires peuvent être faits concernant cette équation. Ils sont d'ailleurs l'essence même de l'intérêt pour la méthode.

1)  $E_{UVW}$  ne dépend pas du mode d'excitation ni de l'énergie utilisée.

Elle est caractéristique de l'atome excité (parmi toutes les transitions, seules quelques unes sont privilégiées) et de son état chimique (par l'intermédiaire du terme  $R_x^{ext}$ ).

2) Comme le montre l'exemple suivant, les termes de réarrangements électroniques ne sont pas du tout négligeables devant les énergies de liaison à un électron :

	$E_{2p3/2}$	$E_{3d}$	$F(3d3d : ^3P)$	$R_x^{int}$	$R_x^{ext}$	$E_{L3M45M45}^{calc}$	$E_{L3M45M45}^{exp}$
Ni	852.7	1.4	26.6	9.9	18.2	847.4	845.9

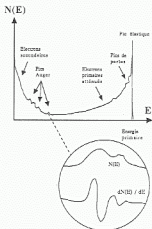
Tableau L.1 : Energie de la transition Auger  $L_3M_{45}M_{45}$  du Ni calculée selon Kim et al. (1976). Les notations sont celles du texte. Les énergies, mesurées par rapport au niveau de Fermi, sont exprimées en eV.

3) L'étude de l'environnement chimique des atomes est en principe dévolu à l'XPS où l'approximation monoélectronique et le théorème de Koopmans permettent d'obtenir une information quantitative fiable. Cet aspect ne s'est pas beaucoup développé pour la spectrométrie Auger bien que les déplacements des pics (Wagner, 1983) soient en général très supérieur à ceux des pics de photoélectrons (voir l'importance des effets de relaxation de l'état final à deux trous illustrés par le tableau précédent). Les exemples classiques sont ceux des pics dérivés de Al et Si qui passent respectivement de 68 à 51 eV et de 92 à 76 eV en présence d'oxygène ou celui de la modification de la forme du pic de carbone lorsqu'on est en présence d'un carbure (on donnera l'exemple des multicouches Ni-C dans l'annexe 1). Ce retard s'expliquait historiquement par le manque de qualité des analyseurs utilisés qui rendait les comparaisons difficiles. L'emploi d'analyseurs à haute résolution énergétique, peu sensibles à la position de l'échantillon permet parfois à la spectroscopie Auger de fournir les mêmes indications sur la liaison chimique que la spectroscopie XPS avec même quelques avantages supplémentaires : la borne supérieure des transitions observables n'est pas limitée à la radiation d'excitation (par exemple à 1486 eV pour le cas de la radiation  $K_{\alpha}Al$ ) et la résolution spatiale est meilleure. L'XPS reste irremplaçable pour les matériaux endommagables par les électrons.

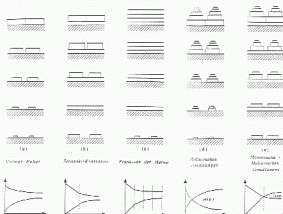
Les électrons monocinétiques d'énergie  $E_p$  ne sont pas les seuls à pouvoir donner lieu à des excitations Auger. En effet, les diffusions inélastiques apportent, elles aussi, une contribution à l'ionisation totale. Pour un électron incident d'énergie  $E_p$ , la section efficace d'ionisation s'écrit :

$$\sigma_{total} = \sigma(E_p) + \int_{E_{cvtw}}^{E_p} \sigma(E)n(E)dE$$

( $n(E)$  nombre total d'électrons rétrodiffusés).



**Figure 1.6 :** En haut : Histogramme des énergies pour toute l'étendue du spectre. Ce type de courbe est obtenu pour une acquisition en mode comptage. L'analyse en mode dérivé est indiquée en encart. La hauteur pic-à-pic correspond à la distance le long de l'axe des ordonnées entre le minimum et le maximum du pic.



En bas : Illustration de quelques modes de croissance (avec les noms classiquement associés) et évolutions des signaux Auger lors du dépôt : a) croissance 3D, b) croissance 2D puis 3D, (c) 2D; (d), (e) situations intermédiaires.

Cela permet de définir le facteur de rétrodiffusion  $r$  par  $\sigma_T = \sigma(E_p)[1 + r]$  où  $r$  dépend de  $E_p$  et  $E_{UVW}$  mais aussi (et surtout) de la nature de la matrice (par l'intermédiaire de la dérivée du spectre des électrons secondaires) et de paramètres instrumentaux. Une estimation précise de  $r$  peut se faire au moyen de simulations Monte-Carlo (Ichimura et Shimizu, 1981). Des approches analytiques sont actuellement développées par Palczynski et al. (1991).

La contribution des électrons rétrodiffusés à la création d'électrons Auger de basse énergie ( $\lesssim E_p/5$ ), est importante par rapport aux hautes énergies ( $\gtrsim E_p/2$ ) où les électrons Auger sont produits essentiellement par les électrons primaires.

### -Transport

Les électrons Auger peuvent subir des collisions inélastiques avant d'être extraits du matériau. On définit le libre parcours moyen  $\lambda$  par la distance parcourue entre deux de ces collisions. Si l'on suppose que la variation  $dI$  d'un courant d'électrons transmis est proportionnelle à la probabilité de choc élastique  $\frac{dx}{\lambda}$  (pour une longueur  $dx$  parcourue) alors  $dI = I \frac{dx}{\lambda}$  d'où  $I = I_0 \exp(-x/\lambda)$ .  $\lambda$  est inversement proportionnel à la partie imaginaire de la réponse diélectrique  $\frac{1}{\epsilon(q, \omega)}$  (Mott et Jones, 1958).

En fait, la compilation des résultats expérimentaux (Seah et Dench, 1979) montre clairement que cette grandeur dépend principalement de l'énergie de l'électron Auger et très peu du matériau considéré. Cela se traduit par l'existence "d'une courbe universelle" qui peut être ajustée pour les éléments simples par une fonction du type  $\lambda(E) = \frac{143}{E^2} + 0.054 \sqrt{E}$  ( $\lambda$  en nm,  $E$  en eV). Une autre formule d'interpolation est proposée par Penn (1976) :  $\lambda = E/(a(LnE + b))$  ( $E$  en eV et  $\lambda$  en Å) où  $a$  et  $b$  dépendent du matériau.

Des travaux récents sont menés à bien pour mesurer ou prédire les valeurs du libre parcours moyen (Tanuma et al. (1987-1988), Ebel et al. (1990)) mais les écarts entre ces prédictions sont encore importants.

Pour les gammes d'énergie classiquement étudiées (10 à 3000 eV),  $\lambda$  est toujours inférieur à 3 nm. Ce qui explique l'efficacité de cette technique pour l'étude des surfaces. La dépendance en énergie de  $\lambda$  est parfois utilisée pour obtenir des informations concernant les profils de concentrations au voisinage de la surface.

### **b) Cas d'un dépôt fin sur un substrat.**

Le formalisme décrivant l'analyse quantitative de la spectrométrie Auger met en jeu tous les ingrédients physiques qui ont été présentés auparavant (plus quelques facteurs



instrumentaux). Des revues détaillées ont été réalisées par *Briggs et Seah (1983)* ou par *JEOL (1982)*.

Quelques points importants spécifiques aux couches minces seront discutés pour ensuite focaliser l'étude sur le contrôle *in situ* de la croissance. Cela permettra de justifier l'interprétation des expériences réalisées.

#### Quelques points spécifiques aux couches minces et aux éléments étudiés :

Le signal des électrons Auger du substrat s'amortit d'autant plus que la quantité de métal déposée sur la surface est importante. Cela est une conséquence directe du libre parcours moyen  $\lambda$  qui permet de définir un facteur d'atténuation  $e^{-d/\lambda}$  ( $d$  est l'épaisseur déposée mesurée en monocouche). Cette définition est valable lorsque la dernière couche a été complètement remplie avant que la couche immédiatement supérieure ne commence. Si on considère maintenant le remplissage progressif d'une couche, alors l'atténuation varie linéairement avec le taux de couverture. Le signal Auger du substrat en fonction du temps pour un dépôt de type couche par couche (2D) est une courbe polygonale inscrite dans une exponentielle décroissante (voir la figure I.6 et les exemples donnés par *Germar et al., 1991*). Les points anguleux correspondent au remplissage complet d'une monocouche.

Lors du dépôt de quelques monocouches sur un substrat, la variation du facteur de rétrodiffusion peut être importante. Dans le cas de Mo sur du W, l'intensité du signal de Mo peut atteindre 1.2 fois celle du signal de volume (*Tarng et Wehner, 1972*), tout simplement à cause du plus grand facteur de rétrodiffusion du W.

D'après *Ichimura et al. (1983)*, le facteur de rétrodiffusion  $r$  est donné pour une incidence normale par :

$$r = (4.35 - 3.93 Z^{0.1}) U^{-0.25} + 4.85 Z^{0.1} - 5.45$$

$Z$  est le numéro atomique et  $U$  est le rapport de l'énergie des électrons primaires et du niveau ionisé ( $U = E_p/E_i$ ).

#### Analyse du mode de croissance :

La spectroscopie est, en général, un moyen efficace de contrôler la croissance d'un élément sur un autre. Une excellente revue critique des applications de cette technique (ainsi qu'une compilation des expériences effectuées entre 1968 et 1989) a été réalisée par *Argile et Rhoad (1989)*.

Si les atomes interdiffusent et/ou s'ils ont tendance à se mettre en amas, alors la distinction entre les différents cas de figure est plus difficile (*Andersen et Muller, 1991*). Plusieurs possibilités sont représentées sur la figure I.6, elles illustrent le fait que l'on peut facilement

séparer les grandes tendances : croissance bidimensionnelle ou tridimensionnelle mais qu'il faut prendre beaucoup de précautions avant de conclure à des croissances intermédiaires pour lesquelles une analyse statistique précise s'impose.

Des techniques complémentaires (LEED - Low Energy Electron Diffraction et XPS - X ray Photoelectron Spectroscopy) sont disponibles sur le bâti, elles ont été très peu utilisées dans cette étude et ne feront donc pas l'objet d'un exposé particulier.

#### IV Elaboration des surfaces d'Au (001), (110) et (111).

En 1990, Etienne et al. ont montré qu'on pouvait réaliser des super-réseaux Cr/Fe et Ag/Cr,Fe,Co de bonne qualité cristalline en partant d'un substrat MgO(001). L'épitaxie observée était :

$$Fe_{fcc}, Cr_{fcc}(001) [110] \parallel Ag_{fcc}, MgO_{NaCl}(001) [100]$$

Dans ce paragraphe, nous allons appliquer une méthode similaire à d'autres systèmes et à d'autres orientations afin d'obtenir les trois surfaces d'Au (001), (110) et (111). Nous déposerons ensuite du Ni pour étudier les épitaxies de ces deux métaux qui possèdent une forte différence de taille.

##### A) Obtention de la surface Au(100)

###### - 1 - Le dépôt de Fe sur MgO(001)

###### a) Etude de l'épitaxie : $Fe(001) [110] \parallel MgO(001) [100]$ .

###### -Caractérisation :

Le dépôt se fait à température ambiante à une vitesse de l'ordre de 0.5 Å/s et pour un vide moyen restant dans la gamme de  $10^{-10}$  torr.

Nous avons vérifié qu'il fallait environ une épaisseur de 15 à 20 Å pour obtenir une couche de Fe suffisante pour permettre par la suite un dépôt d'Au de bonne qualité. Cette faible épaisseur (correspondant simplement à une douzaine de plans)<sup>1</sup> conduit au diagramme de diffraction en transmission de la figure I.7. L'avantage d'avoir des taches aussi bien marquées nous permet d'indexer directement le diagramme en structure cubique centré (001) avec une légère distorsion tétragonale ; si la surface était parfaitement bidimensionnelle, il serait nécessaire de mesurer les distances entre raies selon plusieurs azimuts. La croissance tridimensionnelle a aussi été confirmée par l'analyse des atténuations des signaux

<sup>1</sup> Pour des épaisseurs plus importantes de Fe, il faut une couche tampon très épaisse pour lisser la rugosité initiale.

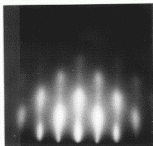


Figure I.7 : Diagramme de diffraction RHEED correspondant à un dépôt de 15 Å de Fe(100) sur MgO(001) selon l'azimut  $Fe[010]$ .

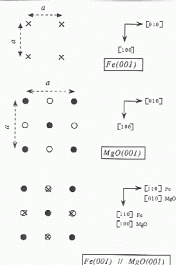


Figure I.8 : Relations d'épitaxie au niveau de l'interface entre Fe(001) et MgO(001). Les croix correspondent au Fe, les cercles vides à l'O et les cercles pleins au Mg.

en spectroscopie Auger. Les observations en microscopie électronique haute résolution de cette couche d'épaisseur très faible sont délicates. Elles ont été effectuées par *Thibault, 1992* et *Bayle, 1992* lors de l'étude des multicouches Au/Ni (voir les chapitres suivants). Dans ces échantillons, le Fe est surmonté d'une couche tampon épaisse d'Au. Le dépôt mince de Fe est dégradé pendant l'amincissement si bien que la caractérisation en devient très délicate. Les expériences confirment néanmoins une croissance en îlots. L'épaisseur de Fe est tout juste suffisante pour recouvrir le substrat de MgO : dans certains cas, l'Au peut même être directement en contact avec le substrat.

### b) Interprétation selon un modèle géométrique simple.

Cette épitaxie correspond à l'arrangement géométrique particulièrement simple de la figure L8. En effet, si l'on considère les paramètres de maille :  $a_{Fe}^{fcc} \simeq 2.87 \text{ \AA}$  et  $a_{MgO}^{NaCl} \simeq 4.21 \text{ \AA}$  alors on constate qu'une rotation de  $45^\circ$  du réseau du Fe par rapport à celui du MgO conduit à une épitaxie ayant un désaccord paramétrique de 3.6 %. Le Fe est par conséquent dans un état de dilatation plane selon ses axes principaux.

L'épitaxie observée représentée sur la figure L8 est donc :

$$Fe_{fcc}(001) [100] \parallel MgO_{NaCl}(001) [110]$$

(le Fe est het au début de la croissance)

Une question importante est de savoir si les atomes de Fer sont positionnés sur les atomes d'O, de Mg ou bien en position intermédiaire pontée entre les atomes d'O et de Mg. Le potentiel de surface créé par le substrat est mal connu car peu d'études théoriques ont encore été consacrées à la modélisation de ces surfaces. Elles possèdent néanmoins des minima d'énergie marqués qui résultent des contributions électrostatiques cationiques et anioniques.

Jusqu'à présent, pour le cas du substrat MgO, les calculs ont porté essentiellement sur des dépôts d'Ag de quelques monocouches d'orientation (100). Le choix du métal noble entraîne que l'on peut négliger toute réactivité chimique entre le métal et l'oxyde. Des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité locale (voir *Freeman et al., 1989* *Blöchl et al., 1989* et *Li et Freeman, 1991*) permettent de conclure que la configuration où l'Ag est au dessus de l'O est la plus favorable énergétiquement. Ces études permettent d'obtenir les densités d'états partielles de chacune des couches parallèles à l'interface et donc de bien comprendre l'influence de toutes les contributions électroniques : par exemple, à l'interface Ag/MgO, il existe deux contributions principales : un transfert de charge entre le métal et l'oxyde et une hybridation entre les états Ag-s et les états O-p et Mg-s,p.

Un des inconvénients de cette approche est qu'elle nécessite de faire des hypothèses concernant les positions atomiques du système. Ensuite, on ne fait que comparer les énergies de ces configurations. Les relaxations structurales qui peuvent intervenir sont mal, ou pas du tout, prises en compte (on se donne entre autre les distances interplanaires à l'interface). C'est une des raisons pour laquelle il est beaucoup plus facile de modéliser les cas d'épitéxie où les symétries du dépôt et du substrat coïncident et qui possèdent, de plus, de faibles désaccords paramétriques.

Dans le cas du dépôt d'un métal réducteur sur un oxyde, il peut y avoir formation d'une liaison chimique entre le métal et l'oxyde, ce qui est le cas de Nb sur  $Al_2O_3$  (Kohyama, 1990) où l'on montre que le Nb établit une liaison chimique avec O. D'une façon plus précise, il y a une hybridation entre les orbitales liantes du Nb et les orbitales non liantes p des atomes d'O de surface. Il s'ajoute à cette liaison covalente un transfert de charge entre les atomes du métal vers les atomes d'O. Une liaison de type ionique et covalente s'établit donc entre les atomes d'O de surface et les atomes de métal. Ce mécanisme a été vérifié pour tous les dépôts de métaux de transition 4d sur l'alumine.

Le cas du Fe sur MgO est un peu différent puisque les calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité locale (Freeman et al., 1990) ont montré que le substrat interagit chimiquement très peu avec le  $Fe^1$ , la configuration stable étant celle où le Fe se trouve au dessus de l'oxygène. La distance interplanaire entre le Fe et le MgO a servi de paramètre de relaxation pour minimiser l'énergie. Pour une monocouche de Fe sur MgO, cette distance vaut 1.30 Å ce qui est tout à fait conforme aux résultats expérimentaux (obtenus par LEED quantitatif) de Urano et Kanaji (1988) qui trouvent la distance 1.31 Å. Les expériences ont aussi montré que le Fe est, au début de la croissance, déformé tétraгонаlement puis, il retrouve sa structure bcc après seulement une dizaine d'angstroms (cela explique la figure 1.7 où, à faible épaisseur, on obtient pas tout à fait un carré centré).

## - 2 - Dépôt d'Au(001) sur Fe(001) // MgO(001)

- a) Etude de l'épitéxie  $Au(100) [001] // Fe(001) [110] // MgO(001) [100]$ .  
et de la reconstruction de surface du type  $(1 \times 5)$ .

La couche tampon d'Au est déposée sur la couche de Fe à température ambiante avec une vitesse d'environ 1 Å/s et avec un vide qui reste dans la gamme de  $10^{-10}$  torr (si le dépôt est long, le vide se dégrade lentement et le pompage n'est plus suffisant). Les diagrammes de diffraction obtenus en RHEED indiquent que la couche déposée est bien

<sup>1</sup> Cette méthode permet aussi d'obtenir des résultats intéressants concernant les moments magnétiques associés aux atomes

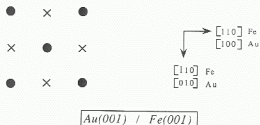


Figure I.9 : Relation d'épitéxie au niveau de l'interface entre Au(001) et Fe(001). Les croix correspondent au Fe et les cercles pleins à l'Au.

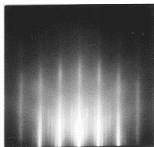


Figure I.10 : Diagramme de diffraction RHEED (azimut  $[110]$ ) obtenu après le dépôt d'environ 1500 Å d'Au(100).

déposée. Des analyses de diffraction X des largeurs des pics doivent pouvoir apporter des précisions concernant la dépendance de la qualité cristalline vis-à-vis de la vitesse du dépôt.

Après seulement une centaine d'angstroems, on peut observer l'apparition d'une reconstruction de surface qui s'améliore jusqu'à un dépôt d'environ 1000 Å. Ensuite on ne peut plus distinguer d'évolution au moyen du RHEED, les raies de surstructure deviennent aussi longues que les celles correspondant à la surface non reconstruite<sup>2</sup>. La figure I.10 montre le diagramme de diffraction obtenu dans l'azimut Au[110]. Une analyse d'image est possible, elle permet de quantifier les largeurs de raies et de mesurer leurs évolutions au cours du dépôt.

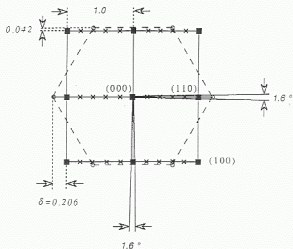
L'indexation des figures de diffraction montre que l'on a réalisé l'épitéxie (voir la figure I.9) :

$$Au_{cfe}(001)[010] \parallel Fe_{bcc}(001)[110]$$

La reconstruction de l'Au(001) a été étudiée en détail depuis de nombreuses années : tout d'abord au moyen d'expériences LEED (Fedak et Gjostein, 1967), d'observations en microscopie à effet tunnel (Binnig *et al.*, 1984), en microscopie à transmission électronique (Yamazaki *et al.*, 1988) puis finalement par des expériences de diffraction X de surface (Gibbs *et al.*, 1990). La connaissance de la structure de surface s'est précisée avec la résolution croissante des techniques : elle a d'abord été interprétée comme une reconstruction (1×5) (Fedak et Gjostein, 1967) et les dernières mesures de diffraction X ont montré qu'il s'agissait en fait à température ambiante, comme pour le Pt, d'une structure hexagonale distordue tournée (voir le réseau réciproque représenté sur la figure I.11). Une des caractéristique importante de cette reconstruction (voir Mochrie *et al.*, 1990) consiste en une ondulation incommensurable avec le substrat le long de la direction [110] de vecteur d'onde  $\delta \approx 0.206$ . Cela donne lieu à des satellites centrés sur les pic de Bragg du réseau hexagonal. Des mesures de réflectivité (Ocko *et al.*, 1991) ont montré qu'il existe aussi des ondulations de l'altitude des atomes qui s'étendent sur plusieurs plans à l'intérieur de la surface. La plupart de ces conclusions avaient été prédites par des études de dynamique moléculaire effectuées par Ercolessi *et al.* (1986).

L'étude de l'évolution thermique de cette reconstruction de surface a été conduite par Gibbs *et al.* (1990). La rotation du réseau hexagonal disparaît pour  $970 < T < 1170$  K (et cette transformation est réversible). On ne retrouve la symétrie cubique du volume qu'à partir d'une température supérieure à 1170 K. Des simulations de dynamique moléculaire (Wang,

<sup>2</sup> Des expériences de microscopie électronique haute résolution ont montré que l'Au retrouve son paramètre de réseau de volume après environ 400 Å et qu'il n'est pas maclé.



**Figure 1.11 :** Réseau réciproque planaire de la surface d'Au(001) reconstruite (1×5) dans sa phase hexagonale distordue ( $970 < T < 1170$  K). L'angle de désorientation de  $1.6^\circ$  indique que l'on a une rotation du réseau hexagonal (pour  $T < 970$  K). Chaque symbole correspond à une tige de diffraction normale à la surface. Le réseau correspondant au volume est représenté par des carrés (il ne reste que cette contribution pour  $T > 1170$  K), le réseau hexagonal incommensurable avec le volume (voir  $\delta$ ) est représenté par des cercles. Les croix indiquent la position des satellites qui tiennent compte des interférences entre les deux réseaux précédents.

Seulement un des deux domaines équivalents (par symétrie) de la surface est représenté.



pour  $970 < T < 1170 \text{ K}$  (et cette transformation est réversible). On ne retrouve la symétrie cubique du volume qu'à partir d'une température supérieure à  $1170 \text{ K}$ . Des simulations de dynamique moléculaire (Wang, 1991) ont retrouvé les températures critiques des transitions et précisé les transformations structurales.

Du point de vue du RHEED, la figure I.10 correspondant à l'azimut  $[110]$  ressemble fortement à une reconstruction  $(1 \times 5)$  ce qui explique l'erreur qui était commise autrefois.

La figure I.11, représentant les tiges de diffraction normales à la surface, permet de comprendre les clichés de diffraction, en particulier :

- ⊙ Les raies de surstructure n'ont pas la même intensité (toutes les tiges ne sont pas dans un même plan).
- ⊙ La tache centrale (qui serait indexée  $(0\bar{1}0)$  sur la figure I.11) est dégénérée du fait de la rotation relative de  $1.6^\circ$  des deux réseaux. Cette dégénérescence a été observée en réglant au mieux possible le canon à électrons et en se plaçant à basse énergie (de l'ordre de  $10 \text{ keV}$ ) afin d'agrandir la figure de diffraction.

#### b) Interprétation selon un modèle géométrique simple.

Compte tenu que les paramètres de maille sont reliés par la relation  $\sqrt{2} a_{Fe}^{bcc} \simeq a_{Au}^{fcc}$ , une rotation relative de  $45^\circ$  des deux réseaux permet d'obtenir l'épitaxie montrée sur la figure I.9 où le Fe est contraint en dilatation dans le plan d'environ  $0.5\%$ . Les deux réseaux ont une symétrie d'ordre 4.

### B) Obtention de la surface Au(110)

#### - 1 - Une orientation originale du Fe sur MgO(110)

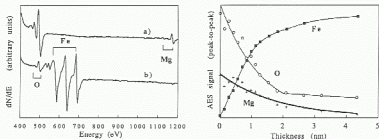
a) Etude de l'épitaxie :  $Fe(211) [01\bar{1}] \parallel MgO(110) [001]$ .

#### - Au moyen de la spectroscopie Auger :

Les effets de charge perturbent les mesures, aussi nous nous sommes contentés d'enregistrer les atténuations des signaux. Des déplacements éventuels de pics caractéristiques de la création d'une liaison chimique n'ont pas pu être observés pour cette même raison.

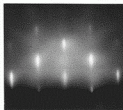
Les hauteurs pic-à-pic<sup>1</sup> des signaux dérivés O(503 eV), Fe(703 eV) et Mg(1174 eV) ont été mesurées au cours du temps pour une excitation de  $2.5 \text{ keV}$  et pour une modulation de  $10 \text{ V}$ . La figure I.13 montre que les hauteurs pic-à-pic du substrat décroissent rapidement pour des épaisseurs inférieures à  $2 \text{ nm}$ . Les données peuvent être ajustées en première approximation par une exponentielle. L'application numérique indique que le terme de

<sup>1</sup> Voir la définition sur la figure I.6



**Figure I.13 :** Spectres Auger acquis en mode dérivé (voir les détails dans le texte) a) sur la surface de MgO et b) après un dépôt de 30 Å de Fe.

Evolution des hauteurs pic-à-pic de Fe (703 eV), d'O (503 eV) et de Mg (1174 eV) en fonction de l'épaisseur de Fe déposée.



**Figure I.14 :** Diagramme de diffraction RHEED de la surface MgO(110) selon l'azimut [001]. La mauvaise qualité de ce diagramme provient des effets de charge de la surface.

décroissance correspond bien au libre parcours moyen des électrons dans le Fe (c'est à dire environ 12 Å). A partir de ces expériences, on montre que la croissance du Fe sur MgO est proche d'une croissance bidimensionnelle. Le nombre de points n'est pas suffisant pour découvrir les segments de droites qui correspondent au remplissage complet d'un plan, seule l'enveloppe de ces courbes est observable. Après que l'on ait déposé environ 2 nm, on constate une rupture de pente des signaux de Fe et d'O. Cela est probablement dû à la contamination en oxygène résiduel pendant les transferts du bâti d'évaporation vers le bâti d'analyse. C'est aussi pour cette raison que nous avons limité le nombre de points d'acquisition et qu'une interprétation quantitative serait critiquable.

#### -Au moyen du RHEED :

Comme nous l'avons déjà dit, la diffraction RHEED des substrats de MgO est difficile à obtenir du fait des effets de charge. Un diagramme caractéristique est néanmoins présenté sur la figure I.14.

Le dépôt de Fe s'effectue à la vitesse de 0.5 Å/s avec un vide qui reste dans la gamme de  $10^{-10}$  torr. Une épaisseur totale de 15 à 20 Å est suffisante pour analyser les clichés de diffraction en incidence rasante (le dépôt permet l'écoulement des charges sur le substrat isolant).

Les trois azimuts pour lesquels le faisceau est parallèle aux directions :  $[1\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}14/\sqrt{3}]$  et  $[001]$  du MgO(110) correspondent respectivement aux azimuts :  $[\bar{1}11]$ ,  $[11\bar{3}]$ ,  $[01\bar{1}]$  du Fe(211). Les figures de diffraction associées sont représentées sur la figure I.15 (l'angle d'incidence est d'environ 1.5 ° et l'énergie est de 40 keV). L'analyse de ces diagrammes conduit aux commentaires suivants :

- ⊙ L'azimut  $[\bar{1}11]$  parallèle à la direction MgO $[1\bar{1}0]$  correspond au plan {111} hexagonal du réseau réciproque fcc du Fe bcc.
- ⊙ Les deux autres directions montrent que le dépôt est constitué de deux domaines équivalents dont l'existence provient directement de la symétrie d'ordre 2 du substrat. L'indexation complète des diagrammes de diffraction conduit à proposer l'épitaxie (voir la figure I.16 pour la coïncidence à l'interface dans le réseau direct) :

$Fe(211) [01\bar{1}] \parallel MgO(110) [001]$
$Fe(211) [\bar{0}1\bar{1}] \parallel MgO(110) [001]$

Ces deux domaines sont symétriques par rapport au plan miroir  $Fe(\bar{1}11) \parallel MgO(1\bar{1}0)$ , si bien qu'on passe de l'un à l'autre par une rotation de 180 ° autour de la direction de croissance Fe $[211]$ . On passe aussi d'un domaine à l'autre par une rotation de 70 ° autour de la direction Fe $[01\bar{1}]$  qui a été choisie comme référence pour décrire l'épitaxie un

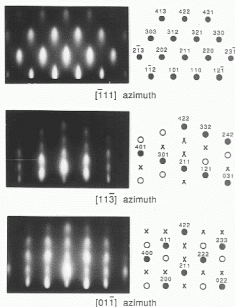
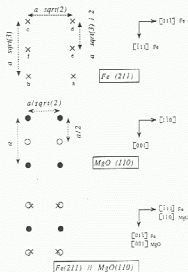
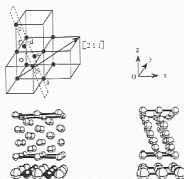


Figure I.15 : Figures de diffraction RHEED d'une couche de Fe(211) déposée sur un substrat MgO(110) pour trois azimuts (figure en Anglais). Les cercles pleins et les cercles vides correspondent aux deux domaines. Les croix correspondent aux diffractions multiples.



**Figure I.16 :** Relation d'épitaxie au niveau de l'interface entre Fe(211) et MgO(110). Les croix correspondent au Fe, les cercles vides à l'O et les cercles pleins au Mg.



**Figure I.17 :** Représentations tridimensionnelle de l'épitaxie Fe(211) sur MgO(110). En haut, construction du plan  $2x + y + z = 1$  et en bas, visualisation de l'épitaxie selon deux perspectives bien distinctes. La vue de gauche permet de distinguer un des deux domaines possibles.

peu plus haut (voir la figure I.17). D'autres techniques apporteront plus de renseignement concernant la taille et les défauts associés à ces domaines.

© Des taches de diffraction supplémentaires sont dues à des diffraction multiples sur les points du réseau réciproque. On trouvera des détails concernant les mécanismes de diffraction multiples et de condition de résonance dans l'article de Chatillon et Massics (1990).

L'orientation (211) du Fe n'est pas aussi inattendue qu'il n'y paraît puisque, pour la structure bcc<sup>1</sup>, les surfaces ayant la densité la plus grande sont par ordre décroissant : (110), (200), (211), (310), (222)... avec respectivement  $\sqrt{2}$ , 1,  $\sqrt{2/3}$  atomes par  $a^2$  (a paramètre de maille de la structure).

Si l'on considère maintenant les distances dans le plan le long d'une direction **D** pour un élément **E** donné :  $d_{\mathbf{D}}^{\mathbf{E}}$ . Les caractéristiques de l'épitaxie (déduites de la figure I.16) sont les suivantes :

© pour la direction  $MgO[001] \parallel Fe[011]$  :

$d_{[011]}^{Fe} = \sqrt{2} a_{Fe}^{bcc} \simeq d_{[001]}^{MgO} = a_{MgO}^{NaCl}$  et pour qu'il y ait cohérence parfaite entre les deux réseaux, il faut une déformation du Fe d'environ 4 %.

© pour la direction  $MgO[1\bar{1}0] \parallel Fe[\bar{1}11]$  qui est une direction dense pour les atomes d'O et de Mg sur la surface MgO(110) :

$d_{[\bar{1}11]}^{Fe} = a_{Fe}^{bcc} \sqrt{3}/2$  est très différent de  $d_{[1\bar{1}0]}^{MgO} = a_{MgO}^{NaCl} / \sqrt{2}$  et la cohérence complète des deux réseaux serait obtenue pour une dilatation énorme du Fe de l'ordre de 20 %. Mais remarquons dès à présent que la relation de vernier :  $6 d_{[\bar{1}11]}^{Fe} \simeq 5 d_{[1\bar{1}0]}^{MgO}$  est vérifiée à moins de 1 %.

Les remarques effectuées ci-dessus ne sont que descriptives et découlent directement des observations. Une interprétation de l'origine de l'épitaxie sera donnée un peu plus loin.

-Par d'autres méthodes de caractérisation :

Des expériences de microscopie électronique à haute résolution (Ronvière, 1992) permettent de plus d'estimer la grandeur des domaines en faisant des images vues en tranche (cross-section en anglais).

© Pour la direction d'observation  $MgO[001]$ , l'expérience confirme l'existence des deux domaines (voir la figure I.18).

Ils sont en général ancrés sur les marches de MgO (qui peuvent avoir jusqu'à 40 Å de haut).

<sup>1</sup> Pour la structure fcc, ce classement devient : (111), (200), (220), (311), (331) avec respectivement  $4/\sqrt{3}$ , 2 et  $\sqrt{2}$  atomes par  $a^2$ .

© Pour la direction d'observation  $MgO[1\bar{1}0]$ , les deux domaines ne sont pas distinguables puisque la microscopie électronique haute résolution permet d'observer une projection de la structure (les colonnes atomiques si la résolution est suffisante).

## **b) Interprétation selon le modèle de verrouillage.**

### -Généralités :

Le cas du Fe sur  $MgO(001)$  que l'on a vu précédemment constituait un cas modèle particulièrement simple d'épitaxie. L'épitaxie des métaux sur des substrats ioniques est en général difficilement interprétable en des termes purement géométriques (de réseau de coïncidence), même si l'on prend des métaux nobles qui en principe ne réagissent pas avec le substrat.

Fecht et Gleiter (1985) (puis Fecht, 1989) ont proposé le modèle de verrouillage à partir de l'observation des joints d'interphases entre des métaux nobles (Au,Cu) et divers cristaux ioniques (LiF,KCl,NaCl, $MgO$ , $Al_2O_3$ , mica)<sup>1</sup>.

Ils ont principalement testé l'effet du paramètre de réseau et des symétries pour conclure que les rangées compactes à la surface du métal correspondent aux vallées de potentiel entre les rangées atomiques compactes cationiques à la surface du cristal ionique. Dans le cas de Au sur LiF(001), on observe expérimentalement (Fecht, 1989) des orientations multiples qui correspondent au remplissage de toutes, 1 sur 3, 1 sur 5, 1 sur 7 vallées  $[110]$  cationiques par les rangées d'Au. Ce comportement peut être expliqué grâce au modèle de verrouillage. On va montrer que ce modèle est déduit de la théorie des ondes de distorsion statiques dont voici un résumé :

### -Modèle d'onde de distorsion statique et le modèle de verrouillage :

Le modèle d'onde de distorsion statique est important dans la modélisation des épitaxies puisqu'il permet d'unifier les modèles géométriques bidimensionnels.

Cette analyse a été développée historiquement (et avec succès) par Novaco et Mc Tague (1977) et Mc Tague et Novaco (1979) pour décrire l'adsorption de gaz rares sur le graphite puis par Stoyanov (1986) pour l'épitaxie des métaux sur métaux. Fecht (1989) a repris cette théorie pour expliquer "les phénomènes de verrouillage" observés lorsqu'on dépose un métal noble sur un cristal ionique.

<sup>1</sup> La méthode d'élaboration décrite par Erb et al., (1982) permet d'obtenir un grand nombre de petits amas approximativement sphériques avec une distribution cristalline initiale aléatoire. Après recuit, les cristallites s'orientent pour minimiser leurs énergies.

On s'intéresse au cas d'un monocristal déposé sur un substrat rigide à 0 K. Il s'agit d'estimer le coût énergétique minimal de l'empilement pour obtenir la configuration d'équilibre sachant que l'on autorise de petits déplacements  $\mathbf{u}$  des atomes du dépôt par rapport aux positions idéales.

D'après Novaco et Mc Tague (1979), les distorsions dans le plan sont prépondérantes et la théorie sera supposée bidimensionnelle (voir Flechter, 1964).

L'atome adsorbé à la distance  $z$  de la surface est placé dans le potentiel de surface  $V(\mathbf{r}, z)$  qui se décompose en série de Fourier :

$$V(\mathbf{r}, z) = V_0 + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}}(z) \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{G})$$

( $\mathbf{G}$  correspond aux vecteurs du réseau réciproque du substrat)

L'énergie moyenne des  $N$  atomes du dépôt s'écrit en supposant que l'on a de petits déplacements  $\mathbf{u}_j$  par rapport aux vecteurs  $\mathbf{R}$  du réseau direct (linéarisation du terme exponentiel) :

$$U = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N V(\mathbf{R}_j + \mathbf{u}_j) = V_0 + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_j) (1 + i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}_j)$$

Dans le modèle des ondes de distorsion statique,  $\mathbf{u}_j$  est décomposé dans l'espace réciproque en :

$$\mathbf{u}_j = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j)$$

où  $\mathbf{q} = \mathbf{G} - \boldsymbol{\tau}$  est un vecteur du réseau réciproque qui caractérise la déformation de l'interface,  $\boldsymbol{\tau}$  représente le réseau réciproque bidimensionnel du dépôt.

La minimisation de l'énergie est conduite en deux temps, tout d'abord par rapport à  $\mathbf{u}(\mathbf{q})$  puis par rapport à l'orientation relative des deux réseaux. Cela conduit, d'après Villain et Gordon (1983) à l'expression de l'énergie suivante :

$$U = V_0 + \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\boldsymbol{\tau}} V_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{G}, \boldsymbol{\tau}} - \frac{1}{2\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{G}}^2 \delta_{\mathbf{G}, \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}} \left( \frac{(\mathbf{G} \times \mathbf{q})^2}{\mu} + \frac{(\mathbf{G} \cdot \mathbf{q})^2}{K + \mu} \right) \frac{1}{q^4}$$

où  $\Omega$  est le volume atomique et  $1/K$  est la compressibilité bidimensionnelle reliée aux coefficients de Lamé ( $K = \lambda + \mu$ , en volume on aurait  $K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$ ).

Le troisième terme de cette équation induit une rotation relative des deux réseaux dont l'angle ne dépend que des constantes élastiques du dépôt (Gordon, 1983).

Le modèle de verrouillage consiste à ne considérer que le premier terme du développement du modèle des ondes de distorsions statique.



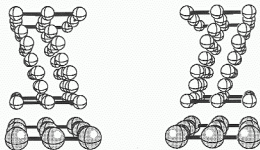


Figure I.18 : Représentation des deux domaines de Fe(211) sur MgO(110) pour la direction d'observation MgO[001].

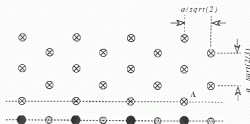


Figure I.19 : Projection du réseau de Fe(211) sur le plan (111). Les rangées denses d'interface d'O et de Mg sont aussi dessinées. Pour chercher les possibilités de verrouillage, on peut faire tourner le réseau hexagonal autour du point A.

Une amélioration possible de ce modèle revient à prendre en compte l'effet de liaison chimique. Bien que les auteurs aient considéré que les éléments nobles réagissaient peu avec le substrat, ils constatent que l'Au et l'Ag possèdent des orientations différentes sur NaCl. Compte tenu des paramètres très voisins de ces deux éléments (l'écart est inférieur à 0.2 %), les effets chimiques ne semblent pas aussi négligeables que l'on pourrait le penser.

#### -Le dépôt de Fe sur MgO(110)

L'épitaxie  $Fe(211) [01\bar{1}] // MgO(110) [001]$  constitue une excellente application du modèle de verrouillage. En effet les rangées denses (de potentiel) de la surface  $MgO(110)$  sont globalement en épitaxie avec les rangées denses du  $Fe(211)$ . A l'intérieur d'une rangée, on a simplement une relation de vernier entre les atomes de Fe et l'oxyde. Les puits de potentiel qui existent en surface sont probablement profonds de part la distance importante entre deux rangées denses cationiques du substrat. L'accord d'épitaxie strict dans ces "gouttières" de potentiel semble moins important.

On peut se demander s'il existe, comme dans le cas de Au/LiF, plusieurs possibilités de verrouillage. Pour cela il suffit de tracer la projection du réseau de Fe sur le plan  $(1\bar{1}1)$ . Cela donne un réseau hexagonal (voir figure I.19) qu'il faut faire tourner autour d'un de ses points. Il est alors facile de se convaincre que la seule relation de verrouillage possible est celle qui est observée expérimentalement.

Si l'on considère maintenant l'aspect purement géométrique du problème et pour une densité surfacique en Fe identique à celle de  $MgO(110)$ , on s'aperçoit qu'il suffit de compresser de 3 % la maille de Fe pour avoir l'épitaxie :

$$Fe(110) [110] // MgO(110) [001]$$

D'après la figure I.20, on constate que l'on a obligatoirement un atome qui est en position col (par exemple un atome de Fe au dessus du Mg) ce qui rend cette configuration très défavorable du point de vue énergétique.

#### **- 2 - Dépôt d'Au(110) sur Fe(211) // MgO(110)**

- a) Etude de l'épitaxie  $Au(110) [001] // Fe(211) [01\bar{1}] // MgO(110) [001]$ .  
et de la reconstruction de surface du type  $(1 \times 2)$ .

Nous avons tout d'abord vérifié que la croissance directe d'Au sur  $MgO(110)$  (avec la préparation de surface classique décrite dans les chapitres précédents) donne, comme pour l'orientation  $MgO(100)$ , un dépôt polycristallin : le cliché RHEED possède un fort fond diffus sur lequel se détache des anneaux caractéristiques de la structure polycristalline. Comme pour l'orientation (100), une couche initiale de Fe est absolument nécessaire.

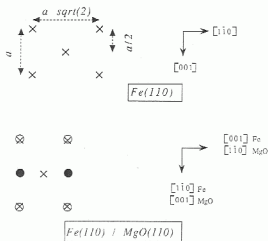


Figure I.20 : Interprétation géométrique simple Fe(110) sur MgO(110) qui ne correspond pas à l'observation expérimentale.

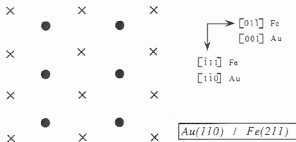


Figure I.22 : Relation d'épitaxie au niveau de l'interface entre Au(110) et Fe(211).

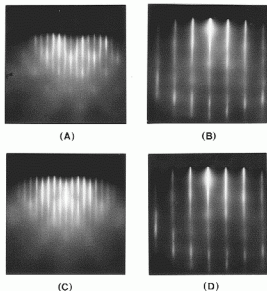


Figure I.21 : Diagramme de diffraction de la surface d'Au reconstruite ( $1\times 2$ ) selon les azimuts  $[1\bar{1}0]$  à gauche et  $[001]$  à droite pour un dépôt de 2000 Å d'Au, avant recuit (en haut) et après un recuit de 420 K pendant 10 minutes (en bas).

L'épaisseur de Fe à déposer avant de commencer la couche d'Au est d'environ 10-30 Å. Cette quantité optimale est déterminée en se basant sur l'épaisseur d'Au qu'il faut déposer ultérieurement pour obtenir la reconstruction (1×2). Avec cette épaisseur de Fe, les raies de reconstruction apparaissent seulement après environ 40 Å d'Au (c'est à dire après seulement 14 plans). La qualité du diagramme de diffraction RHEED s'améliore au fur et à mesure que l'on dépose l'Au. La figure I.21.a montre le diagramme de diffraction obtenu après environ 2000 Å avec des azimuts selon les directions [110] and [001]. Elle permet d'affirmer que l'on a l'épitaxie :

$$\text{Au}(110) [001] \parallel \text{Fe}(211) [01\bar{1}]$$

La surface (110) consiste en des domaines (2×1) (où une rangée  $\bar{1}10$  sur deux est manquante) séparés par des parois incommensurables avec le volume (on verra plus loin quelles en sont les conséquences). Ces parois sont analogues à des marches qui possèdent un déplacement vertical et un déplacement latéral dans la direction [001].

Cette surface a été récemment étudiée par *Robinson et al. (1984)* et par *Koanc et al. (1991)* grâce à des expériences de diffraction X sur des monocristaux "volumiques" (non déposés).

Les expériences décrites ici sont en accord avec les conclusions déduites des mesures de rayons X. Elles constituent la première étude concernant des dépôts de films minces (*Marty et al., 1992*) et démontrent qu'il est possible d'aborder la caractérisation de cette surface avec des outils d'analyse légers que l'on trouve sur tous les bâtis d'épitaxie.

Une des caractéristiques du diagramme RHEED de l'Au (voir la figure I.21) selon l'azimut  $\bar{1}10$  est que les raies de reconstruction apparaissent ondulées avec des modulations de l'intensité.

Afin de mesurer l'amplitude latérale des ondulations, on utilise les images numérisées à partir de la caméra. La figure I.23 montre l'évolution de l'intensité le long de la direction  $\bar{1}1q$  pour l'azimut  $\bar{1}10$  de la figure I.21.a.

Si on définit le paramètre  $\delta$  par  $\delta = \frac{A}{d}$  où A correspond à l'amplitude mesurée de l'oscillation du pic demi entier et d à la distance mesurée entre les deux bandes de diffraction consécutives de volume (c'est à dire d'ordre entier). Alors on trouve  $\delta \simeq 0.04$ . Dans le cadre de la théorie de *Fenter et Lu (1985)*<sup>1</sup>, on relie la densité de marche  $\gamma$  et le nombre

<sup>1</sup> Le modèle se place dans le cadre d'un désordre Markovien qui néglige les interactions marches-marches. Un facteur de structure pour les parois est défini et l'intensité de diffraction du système est calculée en théorie cinématique.

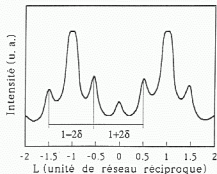


Figure I.23 : Evolution de l'intensité le long de la direction  $[11L]$  du diagramme de diffraction de la figure I.21.a.

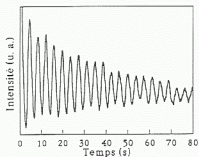


Figure I.24 : Oscillations de l'intensité spéculaire RHEED pour une homoépitaxie sur de l'Au recuit à 420 K pendant quelques minutes.

moyen d'atomes dans un domaine  $\langle n \rangle$  au paramètre  $\delta$  grâce à l'expression :

$$\langle n \rangle - 1 = \frac{1}{\gamma} - 1 = \frac{1}{\tan(4\pi\delta)}$$

La valeur de  $\delta$  est à comparer à celles des échantillons de Robinson (1983) qui valent 0.07 et 0.006.

Cette valeur permet d'estimer la taille moyenne des domaines :

$$2 a_{Au} (\langle n \rangle - 1) \simeq 15 \text{ \AA}.$$

La théorie de Fenter et Lu permet aussi de prédire que les intensités le long des raies de Bragg et le long des raies de surstructure sont modulées et en phase. Une analyse des images numérisées permettrait aussi de vérifier quantitativement les prédictions de cette théorie. De plus on constate que la raie de Bragg reste droite ce qui indique (toujours dans le cadre de cette théorie) que l'on a une désorientation faible <sup>2</sup>.

Cette surface a été recuite à environ 420 K pendant 10 minutes. La diffraction RHEED conduit à la figure I.21.c où on constate que les ondulations des bandes d'ordre demi-entier ont disparues ce qui indique que l'on obtient une surface beaucoup plus plane (et donc de meilleure qualité pour nos dépôts ultérieurs de Ni).

La croissance a introduit des défauts de surface (hors d'équilibre) dont le nombre est considérablement réduit par un recuit. La température entraîne une mobilité des atomes de surface plus grande ce qui permet aux nucléites 2D de diffuser et d'augmenter leur distance moyenne. Cette explication est confirmée par l'obtention d'oscillations RHEED après recuit lorsqu'on reprend l'homoépitaxie à température ambiante (voir la figure I.24). Cette oscillation peut se poursuivre pendant une trentaine de couches ce qui permet d'étalonner la vitesse de dépôt des évaporateurs (en fixant le spot de balayage du canon à électrons). Si l'on commence directement l'homoépitaxie sur la couche tampon d'Au qui vient d'être déposée, aucune oscillation n'est possible. Cela confirme que la croissance entraîne une grande quantité de défauts.

Ces expériences préliminaires montrent que l'on pourrait aussi étudier *in situ* les transitions de surface de l'Au(110) qui ont beaucoup intéressé les théoriciens (voir Villan et Villain, 1991) et les expérimentateurs (pour ne citer que les derniers : Sprösser et al., 1991 ou Keane et al., 1991). Il existe deux températures critiques séparées d'une cinquantaine de degrés (les températures exactes sont difficiles à mesurer et il y a des écarts entre les différentes publications). La première est caractéristique de la "déconstruction" (passage de

<sup>2</sup> L'amplitude de la modulation de la raie de Bragg dépend directement de la désorientation du substrat.

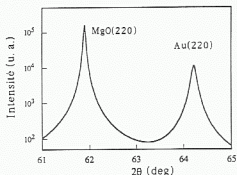


Figure I.25 : Spectre de diffraction X d'une couche tampon de 4000 Å d'Au. Les pics visibles sont Au(220) et MgO(220). La source X a une puissance de 1.5 kW. Le faisceau est collimaté avec des fentes minces et on utilise un monochromateur en graphite pyrolytique (raie  $Cu_{K\alpha 1}$ ).

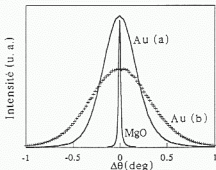


Figure I.26 : "Rocking curve" obtenue en enregistrant le transfert de moment dans la direction a) [001] et b) [110]. La courbe du pic MgO donne une indication de la résolution expérimentale.



la structure (1x2) à la structure (1x1)) qui peut être expliquée dans le cadre d'un modèle d'Ising bidimensionnel et la seconde correspond à la température de transition rugueuse.

Enfin, bien que la reconstruction (1x2) soit la plus couramment observée, dans de rares cas, nous avons obtenu une reconstruction (1x3) (déjà étudiée par *Moritz et Wolf, 1979* ; *Dinnig et al., 1983* ; *Held et al., 1989*). Cette reconstruction a été attribuée dans les travaux ultérieurs à la présence d'impuretés en de très faibles quantités (non détectables avec l'analyseur Auger). Cette reconstruction n'est observée que sur une partie de l'échantillon (les autres domaines étant (1x2)), aussi une pollution provenant d'une mauvaise préparation de la surface peut être suspectée. Expérimentalement (voir *Held et al., 1989*), on peut toujours transformer par des cycles d'érosion et de chauffage la reconstruction (1x3) en reconstruction (1x2). De plus *Ercollesi et al. (1987)* ont montré que les deux énergies de reconstruction mises en jeu sont très voisines.

#### -Caractérisation aux rayons X de la couche tampon d'Au :

La qualité cristalline a aussi été caractérisée par diffraction de rayons X sur un échantillon d'environ 4000 Å (l'instrumentation utilisée est décrite en légende des figures). La figure L25 correspond à un balayage  $\omega$ - $2\theta$  qui montre les deux pics Au(220) et MgO(220). La position du pic de l'Au est celle qui correspond au pic de volume, l'Au n'est donc pas contraint. La largeur à mi-hauteur de ce pic est de 0.11°.

Bien que seule l'orientation de l'Au (220) soit visible sur les figures RHEED, on distingue en diffraction de rayon X un petit pic d'Au(111) dont l'intensité est de trois ordres de grandeur inférieure au premier pic. Cela peut être attribué à des domaines mal épitaxiés qui se trouvent principalement au niveau du Fe (je rappelle que l'on constate par RHEED une amélioration de la qualité cristalline au cours de la croissance).

Une "rocking curve" est présentée sur la figure L26, elle nous donne accès à une largeur mosaïque à mi-hauteur de 0.77° lorsque le faisceau de diffraction est dans la direction [110] de l'Au et de 0.45° lorsque le faisceau est parallèle à [001]. Cette différence résulte de la croissance de l'Au sur le Fe qui possède comme on l'a vu auparavant beaucoup de défauts (structure en domaines).

#### **b) Interprétation selon le critère de la ligne invariante**

##### **Comparaison avec le modèle de verrouillage.**

Le critère de la ligne invariante a été proposé initialement par *Dahmen, 1981* pour expliquer les relations d'épitaxies observées dans les systèmes présentant une précipitation (cc/fcc et cc/hcp). Il prédit que l'accord maximum entre deux plans cristallins est obtenu lorsqu'il existe au moins une direction (la ligne invariante) le long de laquelle les deux cristaux sont en accord parfait à l'interface.

Il existe des cas où le dépôt va se déformer pour accommoder une direction de ligne invariante ce qui permet de définir un angle nécessaire de rotation relative du dépôt par rapport au substrat. Kato et al., 1989 décrivent dans le cadre de ce modèle les épitaxies observées sur les substrats cubiques (001) fcc ou bcc. Ces considérations purement géométriques sont généralement en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Toujours à cause de la relation  $\sqrt{2} a_{Fe}^{fcc} \simeq a_{Au}^{fcc}$ , la ligne invariante correspond à la direction  $Au[001] \parallel Fe[01\bar{1}]$ . Orthogonalement à cette direction,  $d_{[111]}^{fcc} = \sqrt{3} a_{Fe}^{fcc}/2$  diffère de  $d_{[110]}^{fcc} = a_{Au}^{fcc}/\sqrt{2}$ . Une relation de vernier de 7 distances pour le Fe pour 6 distances pour l'Au devrait avoir lieu.

Le critère de ligne invariante s'applique à l'espace direct alors que le modèle de verrouillage s'applique dans l'espace réciproque. Compte tenu des propriétés du réseau réciproque bidimensionnel : à une ligne invariante dans l'espace réel, on peut associer une autre ligne invariante dans l'espace réciproque.

Le critère de ligne invariante est donc une application simplifiée du modèle de verrouillage décrit auparavant. Il est plus facile à utiliser puisqu'il s'applique à l'espace réel.

## C) Elaboration de la surface Au(111)

### - 1 - Dépôt de Co sur GaAs(110)

#### a) Etude de l'épitaxie

Prinz (1985) a montré qu'il est possible de stabiliser la forme bcc du Co (normalement hcp) en le faisant croître sur des substrats GaAs(110) (voir l'étude récente de Idzerda, 1989 qui lève toute ambiguïté concernant la détermination de la structure). Cette croissance peut être poursuivie sans difficulté jusqu'à environ 200 plans atomiques. Le paramètre de réseau de cette phase métastable vaut  $a_{Co}^{bcc} \simeq 2.825 \text{ \AA}$  ce qui représente à peu près la moitié du paramètre  $a_{GaAs}^{ZnS} \simeq 5.654 \text{ \AA}$ . Il en est de même pour le Fe, ce qui a donné lieu à de nombreuses études concernant le magnétisme (voir le chapitre II).

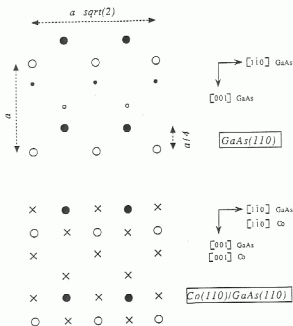
Nous avons refait les expériences RHEED décrites par Prinz (azimuts  $[1\bar{1}0]$ ,  $[1\bar{1}1]$  et  $[001]$ ) en obtenant des résultats tout à fait équivalents.

Avec des dépôts faibles de Co (de l'ordre de  $25 \text{ \AA}$ ), on distingue nettement l'azimut  $[001]$ , l'azimut  $[1\bar{1}1]$  est plus difficile à observer (les taches étant plus diffuses).

L'épitaxie observée se résume en (voir la figure 1.27) :

$$Co(110) [001] \parallel AsGa(110) [001]$$

#### b) Interprétation selon un modèle géométrique simple.



**Figure I.27:** En haut, vue de dessus de la surface GaAs(110) (les petits symboles correspondent aux atomes du plan en dessous de la surface).

En bas, relation d'épitaxie entre les deux réseaux de GaAs(110) et de Co(110).

Cette épitaxie s'explique directement par des critères géométriques comme pour les cas du Fe(001) sur MgO(001).

## - 2 - Dépôt d'Au(111) sur Co(110).

### a) Etude de l'épitaxie.

L'Au est ensuite déposé avec les conditions opératoires habituelles sur la surface de Co(110). Au début du dépôt, le diagramme RHEED devient diffus (pour tous les azimuts) puis, peu à peu, on observe une amélioration des figures de diffraction qui se manifeste par une augmentation de l'intensité diffractée dans les raies. De plus, la formation de taches de diffraction traduit le caractère tridimensionnel de la surface.

L'étude des clichés RHEED permet de conclure à l'épitaxie suivante :

$$\boxed{\text{Au}(111) [1\bar{1}0] \parallel \text{Co}(110) [001]}$$

(Cette épitaxie sera expliquée plus en détail dans le paragraphe suivant)

L'étude de l'azimut  $[1\bar{1}0]$  de l'Au semble particulièrement intéressante. La figure 1.29 montre le diagramme de diffraction expérimental qui semble au premier abord complexe (de par la grandeur de la maille). En fait, ce diagramme se décompose très bien en considérant deux domaines d'Au(111) symétriques par rapport au plan  $(11\bar{2})$ . Si l'on construit le réseau associé à ces deux mailles (figure 1.30), on retrouve le réseau de diffraction de la figure 1.29.

### b) Interprétation selon le critère de la ligne invariante.

Les épitaxies entre métaux bcc(110) et cfc(111) constituent un cas d'école très étudié du point de vue expérimental (Bauer, 1982 ou Bruce et Jaeger, 1978). Ces épitaxies ont aussi été retrouvées à l'aide de différents potentiels d'interaction (Gotoh et al., 1988; Stoop et van der Merwe, 1982).

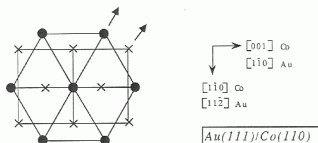
Deux types d'orientations<sup>1</sup> sont observées expérimentalement :

- L'orientation Nishiyama-Wassermann (NW) :  $[110]_{cfc} \parallel [001]_{bcc}$ .
- L'orientation Kurdjumov-Sachs (KS) :  $[110]_{cfc} \parallel [1\bar{1}1]_{bcc}$ .

Une troisième orientation a été prédite par les calculs mais n'a pas encore été observée, il s'agit de l'orientation Kobayashi-Das Sarma (KDS) :  $[2\bar{1}\bar{1}]_{cfc} \parallel [001]_{bcc}$ .

Définissons  $\rho$  comme le rapport entre les distances de premiers voisins dans le plan bcc(110) et dans le plan cfc(111). L'épitaxie est complètement décrite par l'angle de dés-orientation  $\theta$  entre les deux réseaux.

<sup>1</sup> Les noms donnés à ces orientations résultent de travaux concernant les transitions de phase.



**Figure I.28 :** Relation d'épitaxie à l'interface de l'Au(111) sur le Co(110). Orientation Nishiyama-Wassermann (voir texte). Dans le cas de l'orientation Kurdjumov-Sachs, le réseau d'Au (cercles pleins) doit être tourné de  $5.7^\circ$  par rapport au réseau du Fe (croix) (les flèches du dessin sont alors en coïncidence).

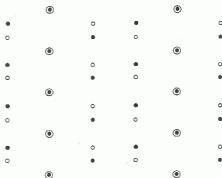


Figure I.29 : Figure de diffraction de l'Au selon l'azimut  $[110]$ .

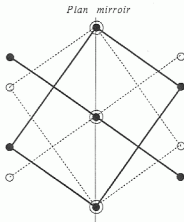


Figure I.30 : Figure de diffraction partielle des deux domaines d'Au. Elle permet de reconstituer la figure 29.

L'énergie d'un dépôt bcc(110) sur un substrat cfc(111) est minimale (avec un puit de potentiel marqué) pour des valeurs discrètes  $\theta$ . Cet angle dépend de  $\rho$  en utilisant le critère de la ligne invariante (voir Ramirez et al., 1984 et Gotoh et al., 1988). Les valeurs idéales de  $\rho$  qui stabilisent les trois orientations précédentes sont rappelées dans le tableau suivant :

Orientation	Valeur idéale de $\rho$
NW	$\sqrt{3}/2$ et $3\sqrt{2}/4$
KS	$3\sqrt{6}/8$
KDS	$\sqrt{3}/\sqrt{8}$ , $3/4$ , $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ et $3/2$

**Tableau I.2 :** Valeurs de  $\rho$  idéales pour observer les différentes orientations possibles d'un dépôt épitaxié bcc(110) sur un substrat cfc(111).

Dans le cas de l'Au-Co :  $\rho \simeq \frac{a_{Co} \sqrt{3}/2}{a_{Au} \sqrt{2}/2} \simeq 0.848$ . Cette valeur est proche de la valeur idéale NW (0.866) qui permet d'avoir un accord paramétrique d'environ 2 % selon la direction bcc[001]. La relation KS nécessiterait d'amener par une rotation de  $5.6^\circ$  les deux directions marquées par des flèches de la figure I.28. Les rangées denses des deux réseaux pourraient ainsi coïncider.

La symétrie d'ordre 2 du substrat impose une direction privilégiée pour l'orientation du dépôt cfc. La deuxième couche d'Au détermine complètement l'orientation ultérieure des plans hexagonaux du dépôt (voir par exemple l'analogie avec les différentes possibilités de maillage). Il existe donc deux types de domaines.

Pour conclure, l'épitaxie observée est donc :

Au(111) $[1\bar{1}0]$ // Co(110) $[001]$
Au(111) $[\bar{1}10]$ // Co(110) $[001]$

Du point de vue géométrique, le système Au-Co est très similaire aux cas Au-Fe et Ag-Fe où l'orientation NW a aussi été observée (voir les références dans Gotoh et Uwaha, 1987).

Les diagrammes RHEED conservent un caractère ponctué même pour les épaisseurs importantes, ce qui indique un état de surface rugueux. Des recuits<sup>1</sup> (avec éventuellement des cycles de bombardement ionique) pourraient probablement améliorer la planéité.

<sup>1</sup> Cette surface est stable par recuit puisqu'il s'agit de la surface la plus dense.

## V Croissance du Ni sur l'Au.

### A) Substrat Au (001)

#### -Caractérisation RHEED :

Le Ni est déposé à température ambiante avec une vitesse de consigne de  $0.06 \text{ \AA/s}$  (soit environ une monocouche toutes les 30 s). Cette faible vitesse (qui est la limite d'utilisation de nos canons) nous permettra d'étudier les premiers stades de la croissance. Elle sera ensuite augmentée pour les dépôts plus épais.

Dès l'ouverture du flux de Ni, la reconstruction de surface de l'Au est éliminée. Pendant la croissance de deux ou trois plans de Ni, la symétrie des figures de diffraction RHEED n'est pas modifiée. Ce comportement est confirmé par des expériences LEED : en travaillant à une énergie incidente de 70 eV (où on est très sensible aux premiers plans atomiques), les figures de diffraction possèdent une symétrie  $p(1 \times 1)$  et les taches de diffraction sont aux mêmes positions que les taches de Bragg du substrat.

Les deux ou trois premiers plans de Ni sont donc pseudomorphes avec le substrat d'Au.

Après un recuit de quelques minutes à 200 K de la surface d'Au initiale, le dépôt de Ni donne lieu à environ 4 oscillations RHEED (enregistrées sur la tache spéculaire) très vite amorties. Si la période entre deux oscillations est  $\lambda$  alors la première se produit seulement à  $\lambda/2$  après l'ouverture du cache. Ce phénomène n'a pas lieu en homoépitaxie et nous reviendrons sur son interprétation après la caractérisation par spectroscopie Auger.

Après ce premier stade, les figures LEED deviennent diffuses ce qui indique la perte de cohérence. Le diagramme RHEED se dégrade moins vite (car on est moins sensible au dernier plan de surface), les raies correspondant à l'orientation (001) (du dépôt et/ou du substrat) s'élargissent et deviennent moins marquées avant de disparaître presque complètement (la figure RHEED devient alors diffuse). On voit ensuite apparaître des taches de diffraction supplémentaires qui indiquent que l'on a une croissance tridimensionnelle selon une autre orientation. La caractérisation complète de la couche (détermination des phases en présence) sera effectuée à partir d'expériences de diffraction de rayons X et d'électrons.

#### -Caractérisation par spectrométrie Auger :

La faible vitesse de croissance nous a permis de faire des allers retours vers la chambre d'analyse (pour utiliser le LEED) mais aussi d'effectuer des mesures de spectrométrie Auger. Une mesure nécessite un temps moyen d'une dizaine de minutes, aussi le vide doit être le plus bas possible pour éviter les contaminations. Dans la chambre d'analyse, le vide est stable dans la gamme de quelques  $10^{-11} \text{ torr}$  ; dans le bâti de dépôt, la pression est maintenue dans la gamme de  $10^{-10} \text{ torr}$  (elle a bien sûr tendance à se dégrader au fur et à mesure du dépôt).



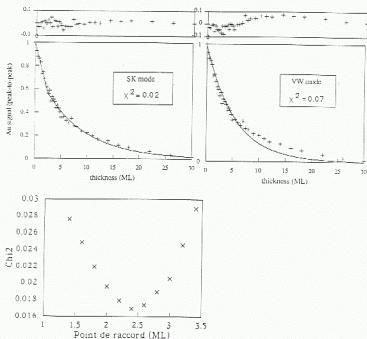


Figure I.31: Evolution des hauteurs pic-à-pic du signal Au(60 eV) pendant le dépôt de Ni. En a), les expériences sont ajustées avec des croissances de type Stranski-Krastanov (SK); en b) avec une croissance de type Volmer-Weber (VW). Le  $\chi^2$  est indiqué ainsi que la différence entre les points mesurés et calculés. En c), le test du  $\chi^2$  pour la croissance SK est estimé en différents points de raccordement.

La figure L31 correspond à l'évolution de la hauteur pic à pic du signal Auger (69 eV) analysé en mode dérivé avec une tension de modulation de 10 V et une énergie d'excitation de 1.5 keV pour un courant de faisceau de 0.7  $\mu\text{A}$ . La durée totale de l'expérience est de l'ordre de 8 heures, la contamination est probablement en grande partie enterrée au cours du dépôt du fait de la réactivité des surfaces de Ni vis-à-vis de l'O et du C (cela est confirmé par le fait que les pics de contamination n'augmentent quasiment pas au cours du temps). Le courant électronique primaire fluctue durant cette période et c'est lui qui détermine principalement les barres d'erreur de la figure L31. Nous ne pouvons pas mesurer précisément ce courant (il faudrait une cage de Faraday) mais uniquement le courant échantillon qui est un bilan entre le courant électronique primaire et le courant des électrons secondaires réémis. Cette dernière contribution dépend fortement de la surface du matériau étudié.

Les données peuvent être analysées en première approximation dans le cadre d'un modèle de croissance type *Stransky-Krastanov* (SK : un segment de droite suivi d'une exponentielle) ou dans le cadre d'un modèle de croissance type *Volmer-Weber* (VW : simplement une décroissance exponentielle). Le test du  $\chi^2$  montre qu'un modèle type SK est plus proche des expériences (l'écart entre le modèle et l'expérience est aussi indiqué sur la figure). Dans le modèle SK, il faut déterminer le point de raccord entre le segment de droite et l'exponentielle, le point optimal est déterminé en traçant l'évolution de  $\chi^2$  en fonction de la position du point de raccord.

La courbe théorique de décroissance du signal peut être calculée en ne considérant que le libre parcours moyen des électrons Auger de l'Au (qui est de 4 Å pour l'énergie de 69 eV, d'après *Palmberg et Rhodin, 1968*). Pour le premier plan déposé, le modèle prévoit une décroissance plus rapide que celle qui est observée par contre entre le premier et le second plan, le modèle est conforme aux mesures.

Ce comportement suggère fortement qu'une interdiffusion a lieu principalement dans la première couche atomique. Cette interprétation est confortée par deux arguments suivants :

- ⊙ Nous avons noté que l'oscillation RHEED nécessaire pour compléter le premier plan avait une durée moitié de celle pour compléter les plans suivants.
- ⊙ Les simulations de dynamique moléculaire de *Luedke et Landman (1991)* ont étudié les premiers stades de la croissance avec le potentiel de l'atome entouré (voir le chapitre III qui traite des potentiels d'interactions) et prévoient une croissance qui met en jeu une interdiffusion qui a lieu principalement sur le premier plan.

#### -Caractérisation de diffraction X en incidence rasante :

La diffraction de rayons X en incidence rasante est une méthode très utilisée pour

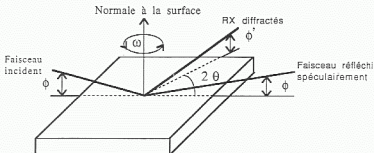


Figure L.32 : Schéma de principe de la diffraction de rayons X en incidence rasante. Les rayons X incidents (avec l'angle  $\Phi$ ) sont spéculairement réfléchis (mais aussi réfractés ce qui n'est pas montré sur cette figure). Si  $\Phi$  est inférieur ou égal à l'angle critique de réflexion totale, la réflexion spéculaire est totale et les rayons X se propagent parallèlement à la surface sous la forme d'ondes évanescentes. Elles peuvent être diffractées par les plans du réseau perpendiculaires à la surface avec un angle de sortie  $\Phi'$  (pas nécessairement égal à  $\Phi$ ). Dans cette géométrie, on choisit l'angle  $2\theta$  pour satisfaire à une condition de Bragg (la même relation qu'en diffraction classique  $\theta = 2\theta$ ) puis on tourne l'échantillon par rapport à sa normale pour obtenir toutes les réflexions. On décrit ainsi un cercle dans l'espace réciproque et les pics de Bragg correspondent à des points sur ces cercles.

étudier la structure des couches minces (voir par exemple *Mars et al. (1979)* ou *Segmüller (1986)*). Les expériences qui sont rapportées ici ont été effectuées en collaboration avec le laboratoire de cristallographie de Grenoble (CNRS) grâce à l'équipement de M. Brunel et aux compétences de M. B. Gilles.

Dans cette géométrie (voir la figure L32), les rayons X sont diffractés par les plans normaux à la surface. L'incidence très rasante et la faible pénétration du rayon incident dans le volume ( $< 10$  nm) fait de cette méthode un outil privilégié pour étudier la structure voisine de la surface. Un balayage angulaire selon l'angle  $\omega$  de rotation de la surface par rapport à sa normale permet, une fois que l'on a choisi un angle de Bragg en imposant l'angle  $2\theta$  (c'est à dire une distance  $d_{hkl}$ ), de parcourir le réseau réciproque selon un cercle et de sonder les plans orthogonaux à la surface.

La figure L33 montre quatre cercles correspondant aux quatre distances :  $d_{111}^{Ni} \simeq d_{200}^{Au}$ ,  $d_{200}^{Ni}$ ,  $d_{220}^{Au}$ ,  $d_{220}^{Ni}$  que l'on a enregistré.

⊙ Une partie des grains de Ni ont une orientation (001) avec dans le plan Ni[100] // Au[100]. C'est cette orientation qui correspondait au pseudomorphisme des premiers stades du dépôt.

⊙ Les autres pics correspondent à l'orientation (110) du Ni.

Il existe une relation d'épitaxie entre les plans  $Au(200)$  et  $Ni(\bar{1}11)$  ( $d_{111}^{Ni} \simeq 2.03 \text{ \AA}$  et  $d_{200}^{Au} \simeq 2.04 \text{ \AA}$ ). Compte tenu de la symétrie d'ordre 4 du substrat, l'épitaxie observée se résume en :

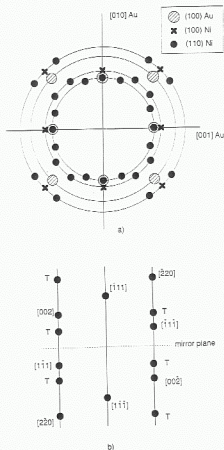
$Ni(110) \bar{1}11 \parallel Au(001) [100]$
$Ni(110) \bar{1}11 \parallel Au(001) [010]$

⊙ Les deux domaines sont maclés selon les plans  $(\bar{1}11)$ . La figure L33.b montre les pics qui correspondent à un seul des deux domaines, les taches de macles étant obtenues par symétrie miroir des taches non maclées.

La diffraction de rayon X en incidence rasante a donc permis d'estimer rapidement les relations d'épitaxies donnant lieu à de nombreux pics de diffraction. Ces résultats ont été confirmés par microscopie électronique haute résolution (*Bayle et Thibault, 1992*) et sont très proches de ce qui se passe dans le cas des dépôts de Ni sur Ag (*Bruc et Jaeger, 1977*).

#### -Coexistence des deux orientations du Ni(110) :

*Kato et al., 1989* analysent les épitaxies sur les substrats cubiques (100) fcc ou bcc en estimant l'énergie élastique par unité de volume  $E_0$  due au désaccord paramétrique. Le dépôt est supposé en état de contrainte plane et dans l'approximation de l'élasticité



**Figure 1.33 :** Position des pics de Bragg mesurés par les rayons X. Les spots sont tracés dans l'espace réciproque du plan Au(100).

a) mesures correspondant à 4  $d_{hkl}$  (voir texte et Figure 1.32).

b) contribution d'un seul des 2 domaines perpendiculaires de Ni(110). T indique le maillage dans la direction  $[111]$ .

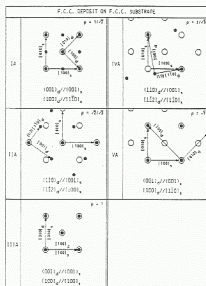


Figure I.34 : Les différentes épitaxies attendues lors d'un dépôt cfc sur un substrat (001)cfc selon Kato et al. (1989).

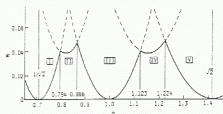


Figure I.35 : Variation de  $M$  en fonction de  $\rho$  d'après Kato et al. (1989) (voir texte) et domaines de stabilité des épitaxies cfc // cfc(001) (notations de la figure I.34).

continue isotrope :

$$E_0 = \frac{\mu}{1-\nu} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 2\nu \varepsilon_1 \varepsilon_2)$$

où  $\varepsilon_{1,2}$  sont les déformations principales du réseau,  $\mu$  est le module de cisaillement et  $\nu$  est le coefficient de Poisson.

Si l'on suppose que  $\nu = 1/3$ , ce qui est vrai en première approximation pour les métaux cubiques, alors  $E_0$  est proportionnel à :

$$M = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \frac{2}{3} \varepsilon_1 \varepsilon_2.$$

Les déformations principales dépendent seulement du paramètre  $\rho$  : rapport entre la distance entre les premiers voisins dans le plan du dépôt et celle dans le plan du substrat.

Suivant les valeurs de  $\rho$ , on peut trouver 5 épitaxies différentes de métaux fcc d'orientation (001) et (110) sur un substrat fcc(001)<sup>1</sup> (voir la figure 1.34 extraite de Kato et al., 1989).  $M$  est calculé en fonction de  $\rho$  pour les 5 cas de figure ce qui permet de définir les domaines de stabilité des épitaxies ( $M$  doit être le plus faible possible).

Dans le cas de l'Au-Ni :  $\rho \simeq 0.864$  et ce modèle simple prévoit donc la coexistence des épitaxies de type II et III, ce qui est tout à fait conforme à nos observations expérimentales. Les auteurs montrent qu'il permet aussi de prédire une quarantaine d'autres épitaxies (ainsi que de retrouver l'orientation Au(001) // Fe(001)).

D'autres modèles (Grovenor et al., 1984) considèrent l'énergie élastique emmagasinée dans un réseau de dislocations et donnent des résultats tout à fait similaires dans le cas de l'Au-Ni. Ils supposent de choisir la nature des dislocations<sup>2</sup> et supposent implicitement que la structure ne peut exister que lorsque le réseau de dislocation a pu s'établir ce qui n'est pas le cas du modèle de Kato et al.

#### Maclage du Ni(110) :

Le maclage du Ni sera étudié par microscopie électronique à haute résolution (voir la thèse de P. Bayle). Les premières observations indiquent que la densité de macles peut être localement très importante (par exemple tous les 5 plans). Ce comportement avait déjà été analysé par Bruce et Jaeger (1977) dans le système Ag-Ni. A l'époque, la résolution de leur équipement n'était pas encore "atomique" et l'analyse était conduite en utilisant les figures de moiré.

Jaeger et Sherwood (1974) ont remarqué que le maclage périodique des plans Ni(111)

<sup>1</sup> Ce modèle s'applique aussi aux dépôts bcc/fcc(001), fcc/bcc(001) et bcc/bcc(001).

<sup>2</sup> Pour les structures fcc, le vecteur de Burger est  $a/2$  [110] se trouve dans le plan (001)fcc mais ce modèle n'est pas applicable pour le plan (001)bcc puisque le vecteur de Burger  $a/2$  [111] ne se trouve pas dans le plan.

avec le cisaillement  $\pm a/6$   $[\bar{1}1\bar{2}]$  était énergétiquement favorable<sup>3</sup> au niveau de l'interface (110). Les auteurs proposaient une périodicité telle que la structure fcc était transformée en structure hcp. Les expériences préliminaires tendent à prouver qu'un calcul énergétique plus complet doit être effectué pour expliquer la périodicité expérimentale.

## B) Substrat Au (111)

Pendant toute la croissance du Ni, les raies RHEED du dépôt sont homothétiques avec celles du substrat. Au début, elles sont confondues avec le substrat puis elles adoptent très rapidement (au bout de quelques dizaines d'angstroms) leurs positions finales correspondant au Ni (111) pur. Les orientations et les directions du dépôt et du substrat sont donc identiques et les contraintes sont progressivement relâchées.

L'épitaxie est par conséquent :

$$Ni(111) [\bar{1}\bar{1}0] \parallel Au(111) [\bar{1}\bar{1}0]$$

(les domaines résultent de la symétrie de la surface)

La qualité de la surface d'Au initiale est inférieure à ce qu'il est possible d'obtenir à partir des monocristaux (le substrat d'Au possède plusieurs types de domaines). Pour compléter l'étude, il faudrait par exemple utiliser des surfaces vicinales afin de favoriser un seul type de domaine ou procéder à des cycles de recuit et de bombardement de la surface pour obtenir une meilleure planéité. On pourrait ensuite effectuer des analyses d'images afin de caractériser l'évolution de la relaxation de la couche de Ni. Ces relaxations pourraient être comparées aux résultats de diffraction de rayons X et de microscopie électronique obtenus par *Jankowski (1992)* et par *Chaudhuri et al. (1992)*. Une étude de microscopie électronique permettrait de confirmer les relations de vernier déjà observées par microscopie électronique sur des multicouches élaborées par pulvérisation cathodique (*Dohnmann et al., 1990* et *Gao et Merkle, 1990*), de préciser la nature et la densité des défauts dans les couches.

## C) Substrat Au (110)

Le dépôt de Ni sur le substrat Au(110) conduit à une épitaxie complexe qui est beaucoup moins claire que les deux cas précédemment traités. Le dépôt possède une direction commune avec l'Au(110) qui donne des raies RHEED avec des modulations d'intensité

<sup>3</sup> Tout au moins dans le cadre d'un modèle de paire.



(caractère 3D). Dans les autres directions, la couche présente un désordre orientationnel très important qui est difficile à interpréter. Des expériences supplémentaires sont donc nécessaires pour comprendre les mécanismes intervenant dans la formation de cette couche.

## VI Autres études.

Ce chapitre a essentiellement été consacré à l'étude de dépôts épitaxiés. Ces matériaux ont pu donner lieu à des expériences supplémentaires. Pour le système Au-Ni, des observations de microscopie électronique à haute résolution sont en cours (voir les premiers résultats dans l'article de *J. Thibault et al., 1992* portant sur des multicouches Au/Ni pseudomorphes), elles devraient donner lieu à une caractérisation structurale précise des états de contraintes dans les multicouches en fonction de l'épaisseur (microscopie conventionnelle à haute résolution couplée avec des analyses d'images) et à une caractérisation chimique : la différence de numéro atomique entre l'Au et le Ni permet d'obtenir un contraste de diffraction (potentiel moyen enregistré avec un détecteur annulaire), il est aussi possible d'obtenir des informations sur les concentrations chimiques locales par la spectroscopie de perte électronique.

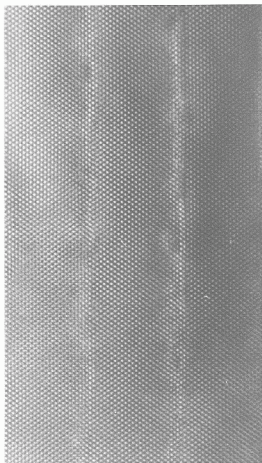
Nous avons aussi réalisé des multicouches Fe(211)/Au(110) (*Marty et al., 1992*). Le dépôt de Fe sur Au(110) se comporte de la même façon que le dépôt de Fe sur MgO(110)<sup>1</sup>. On a encore deux types de domaines équivalents qui sont :

$Fe(211) [\bar{1}\bar{1}1] \parallel Au(110) [110]$
$Fe(211) [1\bar{1}\bar{1}] \parallel Au(110) [\bar{1}\bar{1}0]$

Ces dépôts de Fe sont intéressants du fait de la direction inhabituelle de la croissance (en général, c'est l'orientation (100) qui est étudiée). Une caractérisation magnétique a montré que, pour des échantillons 9 Å Fe / 31 Å Au, l'aimantation est dans le plan et a pour axe de facile aimantation la direction [01 $\bar{1}$ ] qui est due à la contrainte exercée sur le Fe le long de la direction [111]. Un couplage antiferromagnétique faible à travers les couches d'Au (0.01 erg/cm<sup>2</sup>) a aussi pu être observé (*Gilles et al., 1992*).

Une autre suite logique de ce qui a été présenté dans ce chapitre, est l'élaboration de multicouches cohérentes Co(001)/Au(001) (*Chamberod et al., 1992*). Le Co métastable

<sup>1</sup> D'une façon identique, nous avons aussi obtenu l'épitaxie Cr(211)/Au(110). Il faudrait étudier la faisabilité de multicouches Fe(211)/Cr(211) qui sont très intéressantes, dans d'autres orientations, pour leurs propriétés magnétorésistives.



Pascale BAYLE DRFMC/SP2M/S

JEOL 4000EX

25 Å

Figure L36 : Cliché de microscopie électronique haute résolution (microscope JEOL 4000EX) d'une multicouche Au/Ni (001) selon la direction d'observation  $[110]$ , le Ni est pseudomorphe avec l'Au (d'après Pascale Bayle, 1992).

bet ayant un comportement identique à celui du Fe. Le but de cette étude est de comparer le magnétisme du Co(001) bet à celui du Co(0001) hcp qui a été étudié en détail dans la littérature. Déposée sur l'Au(111), la structure hcp présente, pour les faibles épaisseurs, une forte anisotropie perpendiculaire.

Les premiers échantillons, composés de 2 (resp. 4) monocouches de Co(001) et de 15 monocouches d'Au(001), n'ont pas révélé d'anisotropie perpendiculaire.

## VII Conclusions

Un des objectifs de ce travail était de réaliser, par épitaxie par jets moléculaires, des multicouches métalliques de "bonne qualité cristalline". Cette thèse a commencé par le montage du bâti (en collaboration avec B. Pras) puis s'est poursuivie par des améliorations successives (en collaboration avec B. Pras, A. Marty et B. Gilles). Le travail présenté ici constitue l'aboutissement des tous premiers résultats d'un thème de recherche nouveau dans le laboratoire.

Le but que nous nous étions fixé était d'étudier la croissance du Ni sur les trois orientations les plus denses de l'Au.

**La première étape** était donc d'obtenir des surfaces d'Au de bonne qualité (au sens de nos moyens de caractérisation). Pour y parvenir, nous avons utilisé des suites d'épitaxies qui se sont avérées intéressantes :

- Elles nous ont tout d'abord permis de discuter les conditions d'application des modèles géométriques simples, de verrouillage et de lignes invariantes. Un exemple marquant est celui de l'épitaxie  $Fe(211) [01\bar{1}] // MgO(110) [001]$  où on obtient un réseau de dislocations périodiques le long d'une direction.
- Ensuite, elles nous ont servi à découvrir toute une série d'orientations nouvelles :

$$Fe(211) // Au(110), Cr(211) // Au(110).$$

Les reconstructions Au(100) - (1x5) et Au(110) - (1x2) ont pu être étudiées *in situ*. On a montré que l'on peut obtenir par évaporation des surfaces de qualité comparable à ce que l'on obtient lors de cycles d'érosion et de recuits de surfaces monocristallines. Ce travail pourra être poursuivi ultérieurement par des analyses d'images pour estimer le désordre topologique induit par la croissance (par exemple la transition ordre-désordre de l'orientation (110)).

La surface dense Au(111) est la plus souvent étudiée car elle peut être obtenue par grossissement de grains de films minces sous ultra vide. Nous avons choisi ici une voie inhabituelle (par croissance sur du Co) qui nous a permis de tester le critère de la ligne invariante. La

qualité de cette surface est bien inférieure à celle des orientations (100) et (110).

**La deuxième étape** a consisté en l'étude du dépôt de Ni sur ces surfaces d'Au.

Pour la surface Au(100), la croissance du Ni est pseudomorphe dans les premiers stades du dépôt avec une interdiffusion qui reste localisée sur les premiers plans de l'interface. Pour des épaisseurs de Ni plus importantes, la seconde orientation (110) du Ni apparaît.

Pour la surface Au(111), le dépôt de Ni possède une orientation (111) non désorientée par rapport au réseau initial. L'état de contrainte dans cette couche est rapidement relaxé.

L'épitaxie du Ni sur la surface (110) de l'Au est plus complexe : les deux réseaux sont en coïncidence pour une direction (il peut néanmoins exister des défauts qui n'apparaissent pas avec le RHEED) mais il existe un très fort désordre orientationnel dans les autres directions. Ce dépôt n'a pas encore été complètement caractérisé il serait notamment intéressant de comprendre quels sont les types de défauts qui interviennent dans cette croissance.

Cette étude nous a aussi permis de réaliser :

- Des multicouches pseudomorphes : Au/Ni(001) et Co/Au(001) (le Co ayant une structure bcc métastable).
- Des multicouches Fe(211)/Au(110)<sup>1</sup>.

Ces multicouches sont de bonne qualité cristalline (voir la figure I.36) et peuvent donner lieu à des caractérisations structurales intéressantes qui vont permettre d'accéder aux états locaux de contraintes dans les couches ainsi qu'à la quantification de l'interdiffusion. L'étude de leurs propriétés magnétiques est en cours.

---

<sup>1</sup> Il est probable que l'on puisse aussi réaliser aussi les multicouches Cr(211)/Au(110).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1 :

- . Argile C. et Rhead G.E., Surf. Science Rep. **10** (6-7) (1980) 277.
- . Andersen J.E.T. et Møller P.J., Surf. Sci. **258** (1991) 247.
- . Baldoneschi A. et Paorici C., *Epitaxial Electronic Materials*  
World Scientific (1988). ISBN 9871-50-506-1.
- . Bayle P., Thèse commencée en 1991 (DRFMC/SP2M) le sujet porte sur les multicouches métalliques Au-Ni.
- . Binnig G., Rohrer H., Gerber C. et Weibel E., Surf. Sci. **131** (1983) L379.
- . Binnig G., Rohrer H., Gerber C. et Stoll E., Surf. Sci. **144** (1984) 321.
- . Blöchl P., Das G.P., Fischmeister et Schönberger, Acta-Scripta Metallurgica, Vol.4, p. 9.  
Proceedings Series. Metal-Ceramic Interfaces Editeurs : Rühle M., Evans A.G.,  
Ashby M.F. and Hirth J.P. Pergamon Press (1990).
- . Briggs D. et Seah M.P. (éditeurs), *Practical Surface Analysis by Auger  
and X-ray Photoelectron Spectroscopy*,  
John Wiley & Sons, Ltd. (1983). ISBN 0-471-26279-X.
- . Bruce L.A. et Jaeger H., Phil. Mag. **36** (6) (1977) 1331.
- . Chamberod A. et Billairet J. (Editeurs), *Metallic Multilayers*.  
Materials Science Forum. **59 & 60** Transtech publication (1990).
- . Chamberod A., Dieny B., Eymery J., Gilles B., Hartmann J.M., Marty A. et Redon O.  
Journées INSTN, juin 92. A paraître dans les suppléments du journal de physique.
- . Chatillon C. et Jeymond M., étude et réalisation des cellules d'effusion  
montées sur notre bâti (1990-1992).
- . Chatillon C. et Massies J., article dans le livre *Metallic Multilayers*. (voir Chamberod A.).
- . Chaudhuri J., Goodhalekar . et Jankowski A.F., J. Appl. Phys. **71** (1992) 3816.
- . Cho A. Y., J. Appl. Phys. **47**(7) (1976) 2841.
- . Crozier G.A., Gajdardziska-Josifovska M. et Cowley J.M., Microscopy Research and  
Technique **20** (1992) 428.
- . Dahmen U., Acta metall. **30** (1982) 63 et Scripta metall. **15** (1981) 77.
- . Dolson P.J., Joyce D.A., Neave J.H., Zhang J., J. Cryst. Growth **81** (1987) 1.
- . Dohnomae H., Nakayama N. et Shinjo T., Materials Transactions **31** (1990) 613.
- . Ebel H., Pöhl C., Svagera R., Wernle M.E., Ebel M.F. et Jablonski,  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **50** (1990) 117.
- . Erb U., Abel W. et Gleiter, Scripta metall. **16** (1982) 1317.
- . Ercolessi F., Tosatti E. et Parrinello M., Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 719.
- . Fecht H. J., Phil. Mag. Lett. **60** (1989) 81.
- . Fecht H.J. et Gleiter H., Acta metall **33** (1985) 557.
- . Fenter P. et Lu T.M., Surf. Sci. **154** (1985) 15.
- . Flechter N.H., J. Apl. Phys. **35** (1964) 235.
- . Flynn C.P., J. Phys. F: Met. Phys., **18** (1988) L105.
- . Fedak D.G., et Gjostein N.A., Acta metall. **15** (1967) 827 et Surf. Sci **8** (1967) 77.
- . Freeman A.J., Li C. and Fu C.L., Acta-Scripta Metallurgica, Proceedings Series.  
Vol. 4, page 2, *Metal-Ceramic Interfaces* Editeurs : Rühle M., Evans A.G.,  
Ashby M.F. and Hirth J.P. Pergamon Press (1990).
- . Freeman A.J., Continenza A. et Chun Li, MRS bulletin **15** (8) (1990) 31.
- . Gao Y. et Merkle K.L., J. Mater. Res. **5** (1990) 1995.
- . Gernus R., Dürr W., Krewer J.W., Pasch D. et Gudat W., Appl. Phys. A **47** (1988) 393.
- . Gibbs D., Ocko B.M., Zehner D.M., Moehrie S.G.J., Phys. Rev. B **42** (12) (1990) 7330.

- . Gilles B., Eymery J., Marty A., Joud J.C. et Chamberod A.,  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 237 (1992) 511.
- . Gilles B., Marty A., Eymery J., Chamberod A. et J.C. Joud,  
Symposium on Magnetic ultra thin films multilayers and surfaces,  
A paraître dans Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
- . Gimzewski J.K., Berndt R. et Schlittler R.R., J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 897.
- . Gogol C.A., Deutschman R.A. et Bean J.C., J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 2077.
- . Gordon M.B., thèse Université Scientifique et Médicale et Institut  
National Polytechnique de Grenoble, 1983.
- . Gotoh Y., Uwaha M. et Arai I., Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 443.
- . Grover C.R., Sutton A.P. et Smith D.A., Scripta metall. 18 (1984) 939.
- . Gryzinski M., Phys. Rev. A 138 (1985) 305.
- . Held G.A., Jordan-Sweet J.L., Horn F.M., Mak A. et Birgeneau R.J.,  
Solid State Comm. 72 (1989) 37.
- . Herman M.A. et Sitter H., Molecular Beam Epitaxy,  
Springer Series in Material Science 7, Springer Verlag (1989)  
ISBN 3-540-19075-9.
- . Hubert R.A. et Gilles J.M., Appl. Surf. Sci. 22/23 (1985) 631.
- . Ho K.-M. et Bohnen K.P., Europhys. Lett. 4 (1987) 345.
- . Houdy P., article dans le livre édité par Chamberod A. et Hillairet J.
- . Jaeger H. et Sherwood R.G., Japan J. Appl. Phys. S2(1) (1974) 597.
- . Jankowski A.P., J. Appl. Phys. 71 (1992) 1782.
- . JEOL, Handbook of Auger Electron Spectroscopy,  
rapport technique collectant les spectres E.N(E) des éléments simples,  
Octobre 1982.
- . Ichimura S. et Shimizu R., Surf. Sci. 112 (1981) 386.
- . Ichimura S., Shimizu R. et Langeron J.P., Surf. Sci. 124 (1983) L 49.
- . Idzerda Y.U., Flam W.T., Jonker B.T. et Prinz G.A., Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2480.
- . Joyce B.A., J. Cryst. Growth 99 (1990) 9.
- . Joyce B.A., Dobson P.J., Neave J.H. et Zhang J., Surf. Sci. 178 (1986) 110.
- . Joyce B.A., Dobson P.J., Neave J.H., Woodbridge K., Zhang J., Larsen P.K. et Bügler B., Surf. Sci. 168 (1986) 423.
- . Kanaji T., Kagotani T. et Nagata S., Thin Solid Films 32 (1976) 217.
- . Kato M., Wada M., Sato A. et Mori T., Acta metall. 37 (1989) 749.
- . Keane D.T., Bancal P.A., Jordan-Sweet J.L., Held G.A., Mark A. et Birgeneau R.J.,  
Surf. Sci. 250 (1991) 8.
- . Kim K.S., Gaarenstroom S.W. et Winograd N., Chem. Phys. Letters 41 (1976) 503.
- . Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig) 29 (1909) 179.
- . Kobayashi A. et Das Sarma S., Phys. Rev. B 35 (1987) 8042.
- . Koyama M., Kose S., Kinoshita M. et Yamamoto R., Mat. Res. Soc. Symp. Proc.  
193 (1990) 155.
- . Larkins F.P., Appl. Surface Sci. 13 (1982) 4.
- . Larsen P.K. et Chadi D.J., Phys. Rev. B 37 (1988) 8282.
- . Lehmpluhl G., Ichimaya A. et Nakabara H., Surf. Sci. Lett. 245 (1991) L159.
- . Lewis B.F., Grantham F.J., Madhukar A., Lee T.C. et Fernandez R.,  
J. Vac. Sci. Technol. B 3 (1985) 1317.

- . Li C. et Freeman A.J., Phys. Rev. B **43** (1991) 780.
- . Lu Chih-shun, J. Vac. Sci. Technol., **12** (1) (1975) 578.  
Vacuum Technology, **25** (3) (1974) 45.
- . Luedke W.D. et Landman U., Phys. Rev. B **44** (1991) 5970.
- . Mahan J.E., Geiß K.M., Robinson G.Y. et Long R.G., J. Vac. Sci. Technol. A **8** (5) (1990) 3692.
- . Marra W.C., Eisenberger P. et Cho A.Y., J. Appl. Phys. **50** (1979) 6927.
- . Marty A., Gilles B. et Eymery J., Soumis à Appl. Phys. Lett. (1992).
- . Massies J., Etienne P., Desali F. et Link N.T., Surf. Sci. **92** (1980) 121.
- . Mc Tague J.P. and Novaco A.D., Phys. Rev. B **19** (1979) 5299.
- . Meyer R.J., Duke C.B., Paton A., Kahn A., So E., Yeh J.L. et Mark P., Phys. Rev. B **19** (1979) 5194.
- . Miyake S. et Haysakawa K., Acta. Cryst. A **26** (1970) 60.
- . Mochrie S.G.J., Zehner D.M., Orko R.M. et Dixon Gibbs, Phys. Rev. **51** (1990) 2925.
- . Moritz W. et Wolf D., Surf. Sci. **88** (1979) L29.
- . Mott N.F. et Jones H., The Theory of the Properties of Metals and Alloys,  
Dover publication Inc., New York 1958.
- . MRS Bulletin : Pulsed Laser Deposition, février 1992, Vol. XVII (2).
- . Naysano S., Phys. Rev. B **42** (1990) 7363.
- . Neave J.H., Joyce B.A., Dobson P.J. et Norton N., Appl. Phys. A **31** (1983) 1.
- . Neave J.H., Joyce B.A. et Dobson P.J., Appl. Phys. A **31** (1984) 179.
- . Neave J.H., Dobson P.J., Joyce B.A. et Zhang J., Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 400.
- . Novaco A.D. et Mc Tague J.P., Phys. Rev. Lett. **38** (1977) 1286.
- . Orko R.M., Gibbs D., Huang K.G., Zehner D.M. et Mochrie S.G.J., Phys. Rev. B **44** (1991) 6429.
- . Palczynski J., Dolinski W. et Mroz S., Surf. Sci. **247** (1991) 395.
- . Palmberg P.W. et Rhodin T.N., J. Appl. Phys. **39** (5) (1968) 2425.
- . Pashley M.D., Haberman W., Woodhall J.W., J. Vac. Sci. Technol. B **6** (1988) 1438.
- . Penn D.R., J. Electron Spectrosc. Related Phenomena **9** (1976) 29.
- . Perkin-Elmer, Handbook of Auger Electron Spectroscopy,  
Davies L.E., Mc Donald N.C., Palmberg P.W., Rirsch G.E. et Weber R.E.,  
Publié par Perkin-Elmer Corporation, seconde édition, 1978.
- . Powell C.J., Review of Modern Physics **48** (1976) 1.
- . Prinz G.A., Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1051.
- . Robinson I.K., Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1145.
- . Robinson I.K., Kuk Y. et Feldman L.C., Phys. Rev. B **29** (1984) 4762.
- . Rouvière J.L., Communication privée (1992).
- . Seah M.P. et Dench W.A., Surf. Interface Anal. **1** (1979) 2.
- . Segmüller A dans Interfaces, Superlattices and Thin Films, édité par J.D. Dow et  
I.K. Schuller, Mater. Res. Soc. Proc. **77**, Pittsburgh, PA 1986, page 151-155.
- . Shirley D.A., Phys. Rev. A **1** (1975) 1520.
- . Springthorpe A.J. et Mandeville P., J. Vac. Sci. Technol. B **6** (1988) 754.
- . Sprösser J., Salanon B. et Lapujoulade J., Europhys. Lett. **16** (1991) 283.
- . Stoganov S., Surf. Sci. **172** (1986) 198.
- . Tanuma S., Powell C.J. et Penn D.R., Surface Sci. **192** (1987) L848.  
Surf. Interface Anal. **11** (1989) 577.

- . Tarng M.L. et Wehner G.K., J. Appl. Phys. 44 (1973) 1534.
- . Thibault J., Bayle P., Marty A., Eymery J. et Gilles B., Conférence  
IIB92 Interface and Interphase Boundaries, Thessalonique juin 92.
- . Villain J. et Villain J., Surf. Sci. 257 (1991) 368.
- . Villain J. et Gordon M., Surf. Sci. 125 (1983) 1.
- . Wagner C.D., Appendice 4 du livre édité par Briggs et Seah (1983).
- . Wang X.-Q., Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 3547.
- . Yamazaki K., Takayanagi K., Tanishiro Y. et Yagi K., Surf. Sci. 192 (1988) 595.



---

SEGREGATION DE SURFACE

---

**I Introduction.**

**II Ségrégation d'équilibre dans un système fermé.**

A] Introduction.

B] Etude par simulation Monte Carlo des alliages Cu-Ni et Ni-Pt.

- 1 - Introduction.

- 2 - La méthode Monte Carlo.

- 3 - Résultats et discussion.

- 4 - Conclusion.

C] Cas du système Au-Ni.

**III Ségrégation dynamique dans un système ouvert.**

A] Introduction.

B] Dépôt de Ni sur une solution solide Au-Ni.

C] Dépôt d'Au sur un substrat GaAs.

**IV Conclusions.**

## I Introduction

Le phénomène de ségrégation superficielle est connu depuis déjà longtemps puisque il y a environ une centaine d'années, Josiah Willard Gibbs traitait dans son livre : "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", de ségrégation en phase liquide. Il montrait que la composition de surface d'un alliage pouvait être très différente de celle du volume et que ce processus était thermiquement activé. Dans ce chapitre, le terme de ségrégation superficielle sera employé dans son acception la plus large, c'est à dire dès que la concentration (en une espèce) dans les plans proches de la surface (les 10 premiers par exemple) diffère de celle des plans sous-jacents qui caractérisent le comportement du volume.

Un grand nombre d'études est encore consacré à ce sujet. La ségrégation superficielle intéresse particulièrement les métallurgistes<sup>1</sup> car elle peut entraîner des modifications importantes des propriétés des matériaux. Elle intervient notamment dans la résistance à la corrosion ou aux attaques chimiques, dans la catalyse où l'addition de certaines impuretés bouleverse le comportement catalytique des alliages. Elle change parfois les propriétés mécaniques des matériaux (par exemple lors d'une ségrégation aux joints de grains).

Du point de vue de la croissance épitaxiale, la ségrégation conduit à des hétérogénéités de compositions qui ont des conséquences importantes sur les propriétés (par exemple la modifications des profils de dopage des semi-conducteurs). Elle peut aussi parfois suivre d'une façon dynamique l'avancée de la surface et changer le type de croissance : passage d'un mode par avancée de marche à un mode de nucléation 2D ou alors la suppression du mode de croissance par îlots (Copel et al., 1989).

Nous allons, dans une première partie, étudier les ingrédients qui interviennent dans le cadre de la ségrégation d'équilibre se produisant dans un système fermé (le nombre de particules intervenant dans le système est fixe). Les systèmes Cu-Ni et Ni-Pt permettent de mettre en évidence l'importance des effets de tension superficielle et de différence de taille dans les alliages. Cette étude sera conduite avec une méthode de simulation Monte Carlo. Les résultats seront comparés aux nombreuses mesures expérimentales rapportées dans la littérature. Pour le cas du système Au-Ni, nous utiliserons des modèles analytiques simples pour dégager les grandes tendances de l'enrichissement de surface. L'aspect cinétique de la ségrégation d'équilibre ne sera pas abordé.

Ensuite, nous décrirons les expériences de ségrégation (au sens large) que nous avons effectuées dans des systèmes ouverts en cours de croissance qui sont probablement hors équilibre. Il s'agit de la ségrégation de l'Au lorsqu'on dépose du Ni sur une solution solide

<sup>1</sup> Ils qualifient cette ségrégation de mineure par opposition à la ségrégation majeure (résultant de processus de diffusion lacunaires) qui s'étend sur de plus longues distances.

métastable (voir le chapitre IV) et de celle d'As dans l'Au. Avec l'aide de la première partie, nous détaillerons les causes qui peuvent être à l'origine de ces comportements.

## II Ségrégation d'équilibre dans un système fermé.

### A] Introduction

Un modèle classique de thermodynamique statistique introduit par *Lee et Aaronson (1980)* permet d'introduire les ingrédients majeurs qui interviennent dans le phénomène de ségrégation d'équilibre et les différents cas de figures qui peuvent apparaître.

Un alliage binaire est supposé avoir un comportement de solution régulière avec trois énergies de paire  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$  et  $\epsilon_{AB}$  reliées par :

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2 + \Omega.$$

$\Omega = 0$  correspond au cas des solutions solides idéales,  $\Omega > 0$  traduit une tendance à la séparation de phase (ou ségrégation de volume) et  $\Omega < 0$  impose une tendance à l'ordre à basse température. L'estimation de  $\Omega$  peut se faire selon le traitement quasichimique<sup>1</sup>.

Dans le cadre de ce modèle, si  $c_b$  est la concentration volumique en soluté B dans l'alliage  $A_{1-c_b}B_{c_b}$ , alors, la concentration en B dans le  $i^{ième}$  plan est donnée par (voir le traitement de *Williams et Nason, 1974*) :

$$\frac{c^i}{1-c^i} = \frac{c_b}{1-c_b} \exp\left(-\frac{\Delta H_{seg}^i}{kT}\right)$$

$\Delta H_{seg}^i$ , est l'enthalpie de ségrégation de l'atome de soluté dans le  $i^{ième}$  plan, elle peut se décomposer sous la somme de trois termes :

- ⊙ Un terme de différence de tension de surface qui tend toujours à faire ségréger l'espèce tensioactive.
- ⊙ Un terme tenant compte des liaisons coupées pour créer la surface ainsi que de la tendance à l'ordre en volume (et en surface).
- ⊙ Un troisième terme provenant de la contribution élastique due à l'effet de différence de taille. L'énergie élastique emmagasinée dans la matrice peut être relaxée lorsqu'un gros atome passe en surface.

Les deux premières contributions ont été introduite dans la théorie empirique de *Miodoms (1980)* et permettent d'expliquer la grande majorité des observations expérimentales lorsqu'il n'y a pas un effet de taille marqué.

<sup>1</sup> Si T est la température et  $\Delta G_{mel}^{exc}$  est l'enthalpie libre molaire d'excès de mélange, on a la relation :  $D \frac{\Omega}{kT} (1 - D \frac{\Omega}{kT}) = \frac{\Delta G_{mel}^{exc}}{ZRT}$  où  $D = c/(1-c)$  (c étant la concentration atomique) et Z est la coordination dans la structure considérée.

Comme dans le modèle de Lee et Aaronson, un hamiltonien en interactions de paires a souvent été utilisé avec succès pour décrire l'aspect énergétique du phénomène. Tréglia *et al.* (1988) puis Ducastelle *et al.* (1990) ont récemment montré que, pour les métaux de transition, la partie configurationnelle de l'énergie de ségrégation pouvait se développer en hamiltonien effectif d'Ising. Cet hamiltonien comporte un terme linéaire que l'on peut assimiler à la différence de tension superficielle des corps purs (et qui ne dépend quasiment pas de la concentration) et un terme quadratique faisant intervenir des interactions effectives de paires. Ce travail justifie *a posteriori* les modèles en interactions de paires qui, alors qu'ils semblaient sans justification physique du point de vue des propriétés électroniques<sup>1</sup>, réussissaient à prévoir la grande majorité des observations expérimentales. Les succès des modèles en interactions de paires correspondent au cas où la différence des tensions de surface des corps purs a une influence qui prédomine devant celle d'éventuels effets d'ordre et de taille.

L'effet d'ordre dans les alliages est bien connu dans le volume et il peut être calculé d'une façon beaucoup plus précise que l'approximation quasi-chimique grâce à des méthodes qui seront abordées dans le chapitre IV. L'étude de la modification des effets d'ordre en surface n'en est encore qu'à son début. Dans le modèle de Tréglia *et al.* (1988), le potentiel effectif de paire en surface (orientations (001) et (111)) est multiplié par un facteur 3/2 par rapport aux interactions de volume. Des travaux sont en cours (collaboration avec Kudrnovsky *et al.*, 1992) pour définir un autre hamiltonien d'Ising et pour étudier plus précisément la dépendance du potentiel effectif de paire vis-à-vis de la profondeur.

L'effet de taille peut être estimé dans le cadre de modèles d'élasticité continue (Friedel 1954 ou Eshelby 1961) ou grâce à des calculs utilisant des potentiels interatomiques ajustés (voir le chapitre III). Sa détermination est toujours difficile car elle nécessite la prise en compte des relaxations de réseau de longue portée qui dépendent de l'environnement local.

Les exemples que nous allons traiter font partie des cas les plus étudiés expérimentalement. Ils correspondent aux cas limites où l'effet de différence de taille impose ou n'impose pas la nature de la ségrégation.

- A basse température, l'alliage Cu-Ni présente une tendance à la séparation de phase, les tensions de surfaces des constituants purs sont très différentes et la différence de taille peut être négligée.
- Pour ce qui est des alliages Ni-Pt, on a au contraire une tendance à l'ordre à basse température avec un effet de taille important alors que les tensions de surface ont des

<sup>1</sup> La cohésion des métaux de transition ne peut pas être décrite en des termes d'interactions de paires (voir les travaux scientifiques de J. Friedel, 1989).

valeurs similaires (voir le traitement de *Legrand et al. (1990)* dans le cadre du modèle des liaisons fortes).

La technique Monte Carlo nous permet d'inclure les effets de relaxation "chimique" des potentiels de paire en surface (modèle de *Donnelly et King*), de tenir compte de la tendance à ordre qui est calculée dans l'approximation quasi-chimique et enfin, de l'ordre de grandeur des effets élastiques.

## SURFACE SEGREGATION IN BINARY Cu-Ni AND Pt-Ni ALLOYS USING MONTE CARLO SIMULATION

J. EYMERY\* and J.C. JOUD

*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (UA no 20 CNRS) ENESEC, BP 75,  
38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France*

Received 25 July 1989; accepted for publication 20 December 1989

Monte Carlo simulation is used to calculate the surface segregation in Cu-Ni and Pt-Ni alloys. The first system is characterized by its segregating tendency with a weak size effect, the second one exhibits an ordering tendency with a strong mismatch. Introduction of an elastic energy term in the Markov chain is necessary for the Pt-Ni system whose segregating properties are dominated by competition between chemical and elastic energy contributions. Interesting information is deduced from this kind of simulation concerning the atomic distributions in the surface plane.

### 1. Introduction

With the progress of new surface techniques, surface segregation phenomena are now being further studied. Alloys can have a surface composition which differs completely from the bulk one and a lot of surface metallurgical problems are explained by local chemical enrichment involving thermodynamical, mechanical or kinetic phenomena [1]: adhesion, tribology, corrosion, oxidation, catalysis ... Catalysis is an important field of research but a detailed knowledge of the precise sites of the segregated atoms is not yet available, the exception being the Pt-Ni system for which extensive work has been done. The size distribution and the geometry of clusters seem to be fundamental information needed to understand the atomic catalytic behaviour. Computer simulations have become an established tool for investigation in material science and can give us a partial answer to this point.

Various theories have been developed based on bond-breaking energy [2,3], bulk strain energy [4,5], or electronic theory [6,7], in order to account

for the enrichment at the surface. Nevertheless, the main problem is to conciliate the different driving forces in a coherent formalism.

This paper will present results based on Monte Carlo calculations, and will point out the differences between two classical alloys: Cu-Ni and Pt-Ni which represent a stress-free and a strong size effect case, respectively.

### 2. The Monte Carlo method

#### 2.1. General description

For more detailed descriptions of thermodynamical calculations we refer to the work of Arroyo and Joud [8,9].

In order to reduce the problem to feasible size for numerical work, a three dimensional fcc rigid lattice is simulated with a finite number of atoms (for example 2000 atoms). To minimize the boundary effects, we suppose the crystal to be periodic in the two directions parallel to the surface. The top layer is the simulated surface: in our calculation we only consider the (111), (100) and (110) faces. The bottom plane and the plane just above it are regularly supplied with atoms exhibiting the average bulk composition.

\* Present address: Département de Recherche Fondamentale,  
Service de Physique, Centre d'Etude Nucléaire, 85 X -  
38041 Grenoble Cedex, France.

We define an initial configuration of the system by fixing the concentrations of the planes (this is not a crucial point for the results) and we use the non-terminating Markov chain of Metropolis et al. [10]. One central atom in a configuration  $C_n$  is randomly chosen, then one of the nearest neighbour atoms is selected, again randomly. If  $\Delta E$  is the change of the total energy of the system, two cases are possible:

- $\Delta E < 0$ : the interchange of the two atoms is energetically favorable and represents the new configuration  $C_{n+1}$ .
- $\Delta E \geq 0$ : the interchange is not necessarily energetically favorable but the two atoms are only substituted to form the configuration  $C_{n+1}$  if  $\exp(-\Delta E/kT) > \alpha$ , where  $\alpha$  is a random number ( $\alpha \in [0,1]$ ).

This procedure is repeated by choosing a new central atom and the properties of the model system are found by averaging over the set of generated configurations.

The system will approach thermodynamical equilibrium if the number of interchanges becomes sufficiently large: the average value of a property is generally not sufficient. An error estimation, like a standard deviation, must be provided so that the accuracy of the average value can be assessed.

So the output parameters are defined by:

$$\langle x_i \rangle = \frac{1}{m} \sum_{j=\mu_0}^{\mu_0+m} X_i(v_j),$$

with  $m$ : number of iterations,  $x_i$ : concentration of A atoms in the  $i$  plane, and  $v_j = j/m$  (see hereafter for the definition of  $n$ ).

This definition is strictly valid if the various steps of the chain are uncorrelated. To take into account this constraint,  $n$  has to be of the same order of magnitude as  $N$ , the number of atoms in the crystal.

The value of  $\mu_0$  must be large enough to eliminate the influence of the initial configuration and  $m$  is chosen as large as possible to reduce the standard deviation defined by:

$$(\Delta X_i)^2 = \frac{1}{m(m-1)} \sum_{j=\mu_0}^{\mu_0+m} (X_i(jN) - \langle X_i \rangle)^2.$$

The classical values used to obtain the results of section 3 are:  $m = 180N$ ,  $\mu_0 = 64N$ ,  $n = N_{at}$ , the values of  $N_{at}$  are given in the figure captions. For a standard deviation of the concentrations close to 1%, the CPU time is approximately 1/2 h for a CDC 180/990E computer.

In addition to the problem of reliable information concerning the depth concentration profile, we have to obtain some results concerning the repartition of atomic species in each plane. So we use, like Donnelly and King [11], a parameter which defines a two-dimensional analogy to the cluster distributions found in the bulk:

$$f_i = i n'_i (N'_i)^{-1}, \quad (1)$$

with  $n'_i$ : number of X atom clusters of size  $i$ ,  $i$ : size of the cluster,  $N'_i$ : number of X atoms on the surface.

As indicated by the previous formula, we are not able to separate the various geometries of one kind of cluster.

## 2.2. Energy function

Cohesive properties of transition metals are derived from the d-band density of electronic states; one can write the energy per atom in the following way:  $E = E_{rep} + E_{band}$ .  $E_{rep}$  is a repulsive contribution which is generally assumed to be pairwise and described by a potential of the Born-Mayer type.  $E_{band}$  is a one-electron contribution (not pairwise).

The simple tight-binding theory [12] of surface segregation in a transition metal, using a rectangular shape of the d-band density of states, is in good agreement with experimental results, apart from magnetic and size effect contributions.

In addition, Tréghia et al. [13] have recently derived an effective Ising Hamiltonian for surface segregation processes in transition metal alloys which allows us to write an effective segregation energy in formal agreement with classical thermodynamic theories. The first term of this effective Hamiltonian, which is generally the leading one, is quasi concentration independent and related to the difference in surface tension between the pure constituents. The second term is a quadratic one

Table 1

Experimental data [11] used to calculate the partial bond energies and empirical constants for the partial bond energy:  $\epsilon_k^l = a_k + b_k l + c_k l^2$

	$\Delta H_{\text{sub}}$ (eV/atom)	$s$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$E_v$ (eV/atom)	$a_k$ (eV)	$b_k$ (eV)	$c_k$ (eV)
Ni	4.42	2100	1.43	-0.5530	0.007794	0.0006368
Cu	3.47	1660	1.17	-0.3925	-0.001112	0.0008078
Pt	5.85	2100 <sup>a)</sup>	1.35	-0.6849	-0.002925	0.001611

<sup>a)</sup> We have selected a value for the surface tension of platinum similar to that of nickel.

involving effective pair interactions larger at the surface than in the bulk. Classical formulations of segregation energies based on pair interactions are formally justified by such considerations.

According to the standard approximation for the fcc structure, only first neighbour interactions are included in our energy expressions.

When there are no size effects, we choose the surface modified pair potential defined by Donnelly and King [11] in order to take into account the relaxation effect of the surface.

The total bond energy between an  $n$  coordinated  $I$  atom and an  $m$  coordinated  $J$  atom ( $I, J = A$  or  $B$ ) is given by:

$$E_{IJ} = \epsilon_{IJ}^n + \epsilon_{IJ}^m + (1 - \delta_{IJ}) \Omega, \quad (2)$$

where  $\Omega$  is the interchange energy calculated from the quasi-chemical theory (in the regular theory:  $\Omega = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$ ),  $\epsilon_k^l$  is the partial bond energy of an atom  $k$  with coordination  $l$ ,  $\delta_{IJ}$  is the Kronecker symbol.

This partial bond energy is fitted to the heat of sublimation ( $\Delta H_{\text{sub}}/N_{\text{av}}$ ), the energy of bulk vacancy formation ( $E_v$ ) and the surface energy ( $\gamma a_0^2$ ) by assuming the relation:  $\epsilon_k^l = a_k + b_k l + c_k l^2$  where  $a_k$ ,  $b_k$  and  $c_k$  are empirical constants to be determined (see table 1 for numerical values).

This simple model is able to introduce a variation of the bond energy between the surface and the bulk positions of atoms. Assuming a constant value for the parameter  $\Omega$ , the variation of the bond energy is related to the variation of the partial bond energy  $\epsilon_k^l$  with coordination  $l$ .

A size effect between the two atoms must be introduced if  $R_A$  (the nearest neighbour equilibrium distance) becomes significantly larger than  $R_B$  (by a few percent) [14]. Tréglia and Legrand [15] have obtained the energy  $E_M$  attributed to the size mismatch effect (table 2) for an impurity of Ni (respectively Pt) in a Pt (respectively Ni) surroundings. They use an atomic model and a relaxation process to minimize the strain energy of one impurity successively in the bulk and at the surface of the solvent matrix. Like Tomanek et al. [16] they consider both the electronic contribution to the surface and the size mismatch energy by writing the attractive part of the total energy in the form of a multiband tight binding Hartree-Hamiltonian and the repulsive one with a Born-Mayer potential.

Relaxation calculations are simple for impurities in a one component matrix, but are critical for alloys. So the elastic energy versus concentration

Table 2

Energy (eV/atom) of the size mismatch effect for impurity Pt(Ni) in a matrix of Ni(Pt) for the three low index surfaces

$c_k^{\text{Pt}}$	(111) Surface		(100) Surface		(110) Surface		
	$\Delta H_{\text{seg}}^1$	$\Delta H_{\text{seg}}^2$	$\Delta H_{\text{seg}}^1$	$\Delta H_{\text{seg}}^2$	$\Delta H_{\text{seg}}^1$	$\Delta H_{\text{seg}}^2$	$\Delta H_{\text{seg}}^3$
0	-0.26	0.0	-0.28	0.0	-0.27	-0.11	0.0
1	-0.04	0.02	0.02	0.03	0.09	-0.02	0.02

$\Delta H_{\text{seg}}^i$  is the energy of segregation due to the size effect on the  $i$  plane (after Tréglia and Legrand [15]).



curve is approximated by a simple interpolation scheme between the calculated values corresponding to the highly dilute solutions. Due to the crudeness of this approximation we select the simplest interpolation scheme. A partial elastic energy for a Pt atom  $k$  at the plane  $p$  is written as:

$$\epsilon_{el,k} = (\Delta H_1^p - \Delta H_2^p) c_b^p + \Delta H_3^p, \quad (3)$$

so that a variation of the elastic interchange energy can be included in the Markov chain.

The estimation of the partial elastic energy is not rigorously known. The previous equation assumes that the bulk concentration  $c_b$  is the right variable to describe the phenomenon and that a linear coupling is adequate to interpolate between the limit cases.

Thus, it is logical to wonder if the use of a local composition of the surrounding atoms concerned by permutation, or a much more complex interpolation function, modifies the equilibrium concentrations. To verify this point, we have tested this equation in the case of a multilayer regular model (as it is described in refs. [13,15]) considering only the size effect. The concentration term of the equation  $\epsilon_{el,k} = f(c^p)$  is successively assumed to be the plane, the bulk or the mean value (which takes into account the coordination of the planes). The function  $f$  is supposed to be linear or sinusoidal between the boundaries. All these treatments do not lead to a qualitative modification of the results, in particular this means that the segregating species do not change.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. CuNi alloys

The Cu-Ni system has been extensively studied from both experimental and theoretical point of view. Particularly Donnelly and King [17] have applied Monte Carlo simulations with the same energetic description as those indicated in this paper. So we have chosen to test our simulation programs on this system which is representative of a system with weak size effect.

CuNi alloys are endothermic systems, the positive enthalpy of mixing is averaged over the whole

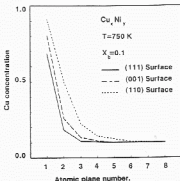


Fig. 1. Cu composition depth profile for the (111), (001), and (110) surface of the  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}$  alloy at  $T = 750$  K ( $N = 2000$ ).

range of concentration (0.1–0.9) and the considered temperature is above the miscibility gap (600 K), so that we choose  $\Omega = 0.01$  eV (at 973 K).

In fig. 1 the composition depth profile is presented for various surface orientations. According to the bond breaking theory, the component (Cu) with the lowest bond strength will segregate. This effect will be more pronounced on the loosely packed surfaces:

$$X_1^{(110)} > X_1^{(001)} > X_1^{(111)}.$$

Atoms on the (100) (respectively (111)) surface have 8 (respectively 9) nearest neighbours, the (110) orientation is a special case with 7 neighbours for a surface atom and only 11 neighbours for an atom in the plane just below the surface (instead of 12 in other cases).

These results are in close agreement with those presented by Donnelly and King [17]. In addition we have studied the temperature effect (750, 850, 973 K) on the concentration profile. At 750 K, where the Cu segregation is maximum, we observe a concentration profile on about three layers, in agreement with ref. [17].

The surface cluster size distributions for these orientations are shown in fig. 2. These distributions, which correspond to an average over various

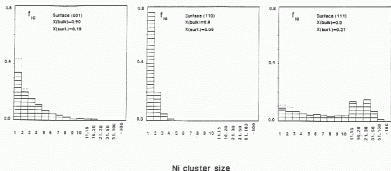


Fig. 2. Ni cluster size distribution for the (110), (001), and (111) surface of the  $\text{Cu}_{51}\text{Ni}_{49}$  alloy at  $T = 750$  K. The dotted lines correspond to a Bragg-Williams calculation for the clusters of size 1 and 2 ( $N = 2000$ ).

geometrical configurations, are strongly influenced by the crystallographic orientation, the surface layer composition and the Ni bulk composition. For the first kinds of surface clusters we have indicated the values of  $f_{\text{Ni}}$ , calculated with the Bragg and Williams approximation. We note the decrease of the distribution due to the positive sign of the interchange energy.

A large amount of experimental work has been devoted to this system (fig. 3). All results seem to show a strong Cu segregation on the surface whatever the bulk composition, surface orientation and temperature may be (except perhaps at a high Cu concentration [22]).

This study confirms this point of view: the surface tension contribution is the leading term of the segregation energy and is sufficient to explain the observed Cu segregation. The positive sign of the interchange energy  $\Omega$  seems to explain the monotonous concentration profile. This last point is in contradiction with the recent results of Foiles [23] obtained by Monte Carlo simulations and the embedded atom method (EAM) to describe the energy of the system. Theoretically, this treatment takes into account the elastic contribution, so we have roughly calculated this last contribution using the classical elastic theory [24] for the Cu dilute solution and neglecting this effect in the symmet-

ric case where the solute is the smallest atom (Ni). These partial elastic energies are introduced in the Markov chain using eq. (3) and applied to the calculation of the concentration profile for a (111)

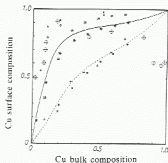


Fig. 3. Cu(111) surface composition versus Cu bulk composition for Cu-Ni alloys: comparison between the experimental and theoretical results. Regular model:  $T = 973$  K. (—) surface; (---) 2nd plane. Monte Carlo calculations:  $T = 973$  K. (+) surface; (+) 2nd plane. Experimental results: (□) AES,  $T = 873$  K, ref. [18]; (+) AES,  $T = 873$ , 2nd plane, ref. [18]; (Δ) ISS,  $T = 773$  K, ref. [19]; (◇) ISS,  $T = 673$  K, ref. [19]; (○) AP FIM,  $T = 823$  K, refs. [20,21]; (■) AP FIM,  $T = 923$  K, refs. [20,21]; (◊) AP,  $T = 870-920$  K, ref. [22].

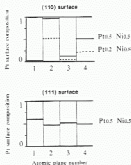


Fig. 4. Depth concentration profiles calculated by Monte Carlo simulation for (110) and (111) surfaces of Pt-Ni alloys at 1200 K ( $N = 1760$ ).

surface plane of a  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$  alloy at 750 K. The obtained results are quite similar to those presented in fig. 1 confirming the monotonous decrease of the Cu concentration.

### 3.2. NiPt alloys

The NiPt system is representative of an alloy exhibiting simultaneously a strong ordering tendency ( $\Omega = -0.038$  eV deduced from the critical temperature [13]) and a significant size effect ( $r_{\text{Ni}} = 1.24$  Å,  $r_{\text{Pt}} = 1.39$  Å).

#### 3.2.1. Results

The complete calculations including the elastic contribution in the Markov chain, eq. (3), were performed with the usual parameters (numbers of atom, Monte Carlo steps ...) which ensure the convergence of the method and limit the boundary effect. It is important to note that a value of 2100 mJ/m<sup>2</sup> was chosen for the surface tension energy of both constituent metals.

Fig. 4 shows the depth concentration profiles of the (111) and (110) surface orientations for the Pt bulk composition equal to 0.5, and 0.5 and 0.2, respectively. First we observe, in each case, an oscillating concentration profile which agrees with the thermodynamical prediction based on the sign

of the interchange energy [8,9]. The second point is the inversion of the segregating element for the two surface orientations (Pt for the (111) orientation, Ni for the (110) orientation).

Fig. 5 presents the distribution of the Ni cluster size on the (111) surface for  $C^{\text{Ni}} = 0.5$ . This distribution is monotonous and gives a number of Ni clusters larger than those calculated with the Bragg and Williams approximation. This result, which is opposite to those noted for Cu-Ni, is in agreement with the negative sign of the interchange energy. We have calculated the Ni cluster distribution with a reduced number of atoms (220, 420 atoms/plane) to test the boundary effects on the distribution. In this case, no significant difference is observed. With a more reduced number of atoms (112 atoms/plane) we detect some influences in the distribution of the large clusters.

All the previous results have been obtained including the elastic contribution. In absence of this elastic term and by setting the other input parameters constant, we obtained for the (111) surface  $c^{\text{Pt}} = 0.5$  a change of the segregating element (in this case the Ni segregation  $X_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} = 0.58$ ). The distribution of the corresponding minor ele-

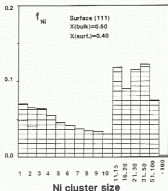


Fig. 5. Ni cluster size distribution for the (111) surface of the  $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$  alloy at 1200 K (Ni surface composition is 0.4) ( $N = 1760$ ). The dotted line corresponds to a Bragg-Williams calculation for the clusters of size 1 and 2.

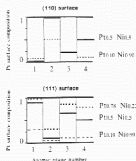


Fig. 6. Experimental composition profiles determined by LEED.  $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$  (110) results:  $x = 0.5$  (ref. [28]),  $x = 0.1$  (ref. [29]).  $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$  (111) results:  $x = 0.78$  and  $0.5$  (ref. [25]),  $x = 0.1$  (ref. [26]).

ment (Pt) exhibits a similar shape as those represented in fig. 5.

This result suggests that in this system, the elastic term essentially controls the nature of the segregating species. In all studied cases we observe an oscillating concentration profile in agreement with the negative interchange energy (strong ordering tendency).

### 3.2.2. Comparison with other methods and discussion

For the close packed (111) orientation, theories and experiments seem to be in agreement: the tight-binding model [15] predicts a Pt surface enrichment for the whole concentration range in agreement with the experimental results obtained by LEED for several bulk concentrations by Gauthier et al. [25] and Baudoing et al. [26] (fig. 6). The Monte Carlo calculation confirms this point of view for equi-concentration.

The (110) orientation is a much more complex case: the tight-binding theory [15] and the embedded atom method (EAM) [27] both predict a Pt surface enrichment for  $c_b^{\text{Pt}} < 0.3$  and a Ni surface enrichment for  $c_b^{\text{Pt}} > 0.6$ . In the central part of the concentration range the tight-binding Ising method (TBIM) indicates a reversal of the segregating species close to  $c_b^{\text{Pt}} = 0.5$ . The EAM in

this concentration range leads to two solutions: the first one is considered as a metastable Pt rich state, and the second as a stable one which corresponds to Ni enrichment. Experimentally (see fig. 6) a strong Ni enrichment is observed for the composition  $c_b^{\text{Pt}} = 0.5$  [28] and a weak Ni enrichment for the composition  $c_b^{\text{Pt}} = 0.1$  [29].

The Monte Carlo results (fig. 4) confirm the experiments with, in particular, a good fit for the concentration oscillations. Nevertheless, one must be aware that the validity of our Monte Carlo results is based on the exactness of the input parameters. The accuracy is largely limited by the surface tension energies. This input is critical because it defines the leading term of the segregation phenomena (when there is no size effect, as has been shown in section 3.1). The numerical value of the Pt surface tension is not well known (great dispersion between experimental measurements) and the dependence of the surface tension on orientation has not been precisely studied. To illustrate these comments we present in fig. 7 the Monte Carlo simulations for the (111) surface of the  $\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  alloy, obtained by fixing the Pt surface tension value to  $2500 \text{ mJ/m}^2$  (the Ni surface tension is  $2100 \text{ mJ/m}^2$ ). We observe in this case an extremely weak segregation of Ni in the first plane without significant oscillations. One must strongly increase the elastic coefficients defined in table 2 to recover the observed Pt segregation in the first plane and the concentration oscillations (fig. 7). In addition, the problem of surface reconstruction (for example Pt(110)) has not been accounted for and can give rise to difficulties.



Fig. 7. Depth concentration profiles calculated by Monte Carlo simulation for the (111) surface of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  alloys at 1200 K ( $N = 1700$ ).  $\gamma_{\text{Pt}} = 2500 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_{\text{Ni}} = 2100 \text{ mJ/m}^2$ . (a) Elastic coefficients of table 2 (d.o.f.); (b) (a.c.)  $\times 2$ ; (c) (a.c.)  $\times 4$ .

Moreover, Ni addition can remove the surface reconstruction of Pt(110). Due to these difficulties, we do not present the surface cluster distribution for the (110) surface of Pt-Ni alloys.

By equating the two surface tensions, the second order contributions like ordering and size effects (and the competitive effect which may result) are privileged. Under such conditions, reverse segregation may be observed, and this presents a challenge to the theory of alloys. Further investigation is needed to explain the phenomena which are not completely clear [30].

#### 4. Conclusion

In this paper we have applied Monte Carlo simulation to determine the surface segregation in transition metal alloys. Two classes of systems have been investigated. Cu-Ni alloys, which are representative of a segregating system without a noticeable size effect and Pt-Ni alloys, which exhibit an ordering tendency with a size effect. Application of a simple Ising Hamiltonian which has been recently justified, confirms the validity of classical thermodynamic approaches (Cu-Ni system). Introduction of an elastic energy term in the Markov chain is necessary for the Pt-Ni system whose segregating properties are dominated by a competition between chemical and elastic energy contributions. In addition, this kind of simulation is able to produce interesting information about surface cluster size distributions and the surface long-range order parameter.

#### Acknowledgements

We are indebted to R. Baudouin and Y. Gauthier for pointing out the problems raised by the segregation behaviour in the Pt-Ni systems and for stimulating discussions. Thanks are also due to G. Tréglia and M.C. Desjonquères for their helpful comments.

#### References

- [1] M.P. Seah, *Surf. Sci.* 80 (1979) 8.
- [2] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellmans and D.H. Everett, *Surface Tension and Adsorption* (Wiley, New York, 1966).
- [3] F.L. Williams and D. Nason, *Surf. Sci.* 45 (1974) 577.
- [4] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals* (Oxford Univ. Press, London, 1957).
- [5] P. Wynblatt and R.C. Ku, *Surf. Sci.* 65 (1977) 511.
- [6] N.D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 4555.
- [7] F. Cyrot-Lackmann, *J. Phys. Chem. Solids* 29 (1968) 1235.
- [8] P.Y. Arroyo and J.C. Joud, *J. Phys. (Paris)* 48 (1987) 1721.
- [9] P.Y. Arroyo and J.C. Joud, *J. Phys. (Paris)* 48 (1987) 1733.
- [10] N. Metropolis, A.W. Metropolis, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087.
- [11] T.S. King and R.G. Donnelly, *Surf. Sci.* 141 (1984) 417, 454.
- [12] S. Mukherjee and J.L. Moran-Lopez, *Surf. Sci.* 189/190 (1987) 1135.
- [13] G. Tréglia, B. Legrand and F. Ducastelle, *Europhys. Lett.* 7 (1988) 575.
- [14] M.C. Desjonquères and D. Spanjaard, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 952.
- [15] B. Legrand and G. Tréglia, in: *Proc. 2nd Int. Conf. on the Structure of Surfaces* (ICSSOS II), Amsterdam (1987) p. 197.
- [16] D. Tomanek, A.A. Alija and C.A. Balsero, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 5051.
- [17] R.G. Donnelly and T.S. King, *Surf. Sci.* 74 (1978) 89, 108.
- [18] K. Watanabe, M. Hashiba and T. Yamashita, *Surf. Sci.* 61 (1976) 483.
- [19] H.H. Brongersma, M.J. Spornay and T.M. Buck, *Surf. Sci.* 71 (1978) 637.
- [20] Y.S. Ng, T.T. Tsong and S.B. McLane, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 588.
- [21] Y.S. Ng, S.B. McLane and T.T. Tsong, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1980) 154.
- [22] T. Sakurai, T. Hashizume, A. Jimbo, A. Sakai and S. Hyodo, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 574.
- [23] S.M. Foiles, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7685.
- [24] J. Friedel, *Adv. Phys.* 3 (1954) 446.
- [25] Y. Gauthier, Y. Joly, R. Baudouin and R. Rundgren, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 6216.
- [26] R. Baudouin, Y. Gauthier, M. Lundberg and J. Rundgren, *J. Phys. C* 19 (1986) 2825.
- [27] M. Lundberg, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4692.
- [28] Y. Gauthier, R. Baudouin, M. Lundberg and J. Rundgren, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7867.
- [29] Y. Gauthier, R. Baudouin and J. Jupille, *Phys. Rev. B*, to be published.
- [30] G. Tréglia and F. Ducastelle, *J. Phys. F* 17 (1987) 1935.

### C) Cas du système Au-Ni.

Dans un alliage dilué en Au, les effets de tension superficielle et de contribution élastique favorisent tous les deux la ségrégation de l'Au. Cela est en accord avec les expériences de spectroscopie Auger de Wynblatt et Ku (1977) (échantillons polycristallins) qui "retrouvent" quantitativement les résultats expérimentaux à partir de modèles simples en liaisons coupées (identiques à ceux présentés dans le paragraphe II.A).

Par contre, ce modèle ne peut pas expliquer la forte anisotropie (Steigerwald et al., 1988) de la ségrégation suivant l'orientation des surfaces des grains considérés. Ce qui peut être attribué au fait que les relaxations au voisinage de la surface (aussi bien de nature chimique qu'élastique) sont très mal prises en compte. Certaines surfaces sont peu denses et doivent avoir des relaxations des distances interplanaires considérables (voir le chapitre III).

Dans le cas d'un alliage dilué en Ni, les deux effets sont compétitifs. Dans un modèle de paire : la tension de surface tend toujours à faire ségréger l'Au en surface mais le paramètre d'alliage et l'effet de taille tendent à faire ségréger le Ni. Les énergies libres de ségrégation extraites des expériences de Wynblatt et Ku (1977) sont faibles aussi une étude complète est nécessaire pour obtenir des informations quantitatives.

L'étude du cas du système Ag-Ni, qui est relativement proche de celui de l'Au-Ni montre que la ségrégation peut présenter des surprises d'un autre genre que celles rencontrées dans le système Ni-Pt.

Dans la gamme de température 800-900 K, Rolland et Aufray (1985) ont montré avec des expériences de radiotraceur que des alliages orientés (111) et très dilués en Ni (dans la limite de solubilité) donnaient lieu à une structure multicouche où l'Ag volumique est surmonté d'une couche de un ou deux plans de Ni sur laquelle il existe une surface d'Au pur. Ce comportement est interprété par Tréglia et al. (1990)<sup>1</sup> : pour une température légèrement inférieure à la température critique de l'alliage, on a une précipitation d'une phase riche en Ni en surface et on a aussi une ségrégation d'Au dans cette phase. La ségrégation a une décroissance monotone qui est conforme avec le caractère endothermique de l'alliage pour  $T > T_c = 852 \text{ K}$ . Cette interprétation est aussi en accord avec la disparition de la ségrégation multicouche pour une température supérieure à  $T_c$  mais inférieure à 1200 K (Rolland et al., 1980).

Pour conclure, les alliages riches Ni possèdent très probablement une ségrégation d'Au pour les températures où la phase désordonnée est stable (hors de la lacune de miscibilité),

---

<sup>1</sup> Ces auteurs utilisent un hamiltonien effectif de paire déduit de la structure électronique d'alliages désordonnés comprenant aussi une contribution élastique.

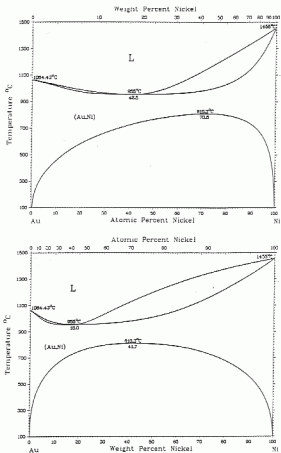


Figure II.1 : Diagramme de phase d'équilibre du système Au-Ni d'après Massalsky (1990).

les alliages riches en Au doivent donner lieu à des comportements qui méritent une étude plus approfondie aussi bien du point de vue théorique que du point de vue expérimental. En anticipant les explications données dans le chapitre III, on peut calculer à 0 K, par relaxation numérique à pression constante, l'énergie de ségrégation d'un atome du soluté dans une matrice (différence entre l'énergie d'un système où l'atome est en volume et celle où l'atome se trouve en surface). L'énergie de ségrégation de l'Au dans une matrice de Ni est égale à environ 0.04 eV (le signe est conforme à ce qui a été annoncé plus haut) alors que celle du Ni dans l'Au vaut environ 0.018 eV. A 0 K, un atome de soluté de Ni en surface est dans un état énergétiquement plus favorable que lorsqu'il est en volume.

Nous verrons dans les chapitres III et IV que la détermination des relaxations locales est importante dans les alliages à fort effet de taille, aussi, pour une compréhension plus complète du phénomène de ségrégation, il faut encore améliorer le calcul du "terme chimique" (énergie des liaisons et effets d'ordre suivant la position par rapport à la surface) et il faut calculer le plus précisément possible les termes de relaxation. Une méthode Monte Carlo (où l'on échange la nature des atomes pouvant vibrer autour de leurs positions d'équilibre) semble bien adaptée pour mener à bien cette étude puisqu'un hamiltonien d'Ising est applicable.

### III Ségrégation dynamique dans un système ouvert

#### A) Introduction

La modélisation de la ségrégation dynamique dans un système ouvert nécessite la connaissance précise à la fois de l'aspect énergétique du système (dont les ingrédients ont été décrits dans les paragraphes précédents) mais aussi de la cinétique des phénomènes mis en jeu (évaporation, diffusion de surface, de volume, aux joints de grain...). Peu d'études théoriques et expérimentales ont abordé jusqu'à présent ce problème (voir des revues de Joud et al., 1990 et Cabané et Cabané, 1991). L'interprétation en terme d'interactions atomiques n'en est qu'à son début. Récemment, Senhaji et al. (1992) couplent les termes énergétiques déduits de la théorie des liaisons fortes (dans l'approximation du modèle d'Ising) avec une équation de diffusion de Fick discrète (Martin, 1990 et Martin et Benoist, 1977) où les termes de diffusion de surface sont négligés.

Pour ce qui est des systèmes ouverts, l'approche cinétique est encore plus importante puisque le dépôt tend à enfouir l'espèce qui ségrège. Certaines approches (Andrieu et al., 1989) consistent à résoudre les équations de bilan de flux de matière en utilisant des paramètres phénoménologiques. Nous rapportons ici deux séries d'expériences qui confirment



l'intérêt de développer ces études.

## B) Dépôt de Ni sur une solution solide Au-Ni

### - 1 - Expériences

L'Au et le Ni peuvent être codéposés en réglant indépendamment les deux vitesses de consigne. Grâce à un pilotage par ordinateur, on peut donc essayer de créer des empilements variés dont l'existence sera déterminée par des considérations thermodynamiques et cinétiques.

Le système Au-Ni présente une solution solide continue au dessus d'une lacune de miscibilité dont le maximum se situe à environ 1083 K pour une concentration en Ni de 70 % (voir la figure II.1). A température ambiante le domaine d'existence de la solution solide est très limité<sup>1</sup>.

Nous verrons dans le chapitre IV que l'on peut créer une solution solide métastable. On garde un cristal monophasé orienté (001) jusqu'à une concentration en Ni voisine de 30 %. Un dépôt de Ni pur à environ 300 °C permet ensuite d'obtenir une structure Ni(001) monophasée.

Des mesures de spectroscopie Auger ont montré que l'on retrouve toujours des traces d'Au en surface même si l'on dépose une épaisseur importante (quelques centaines d'Å) de Ni.

L'Au ségrège donc à la surface du Ni durant la croissance. D'après les paragraphes précédents, cette tendance est tout à fait naturelle puisque les deux effets de tension superficielle et de taille s'additionnent. Ce qui est plus étonnant, c'est la vitesse à laquelle se passe le phénomène. La mesure se fait quelques minutes après l'arrêt du dépôt et donne ensuite une valeur stable si bien que l'on peut dire que les atomes "flottent" en surface où en son proche voisinage.

Kato et Miyagawa (1991) ont étudié récemment le système Au-Fe pour lequel les tensions de surface et les effets de taille sont tout à fait comparables au cas de l'Au-Ni. Ils vérifient que cette ségrégation est prédite par le modèle de *Miedema* qui doit être complété par un terme d'effet de taille (Bocr et al., 1988). Elle est très localisée en surface puisque une brève érosion suffit à faire disparaître le signal d'Au qui ne réapparaît pas après un dépôt ultérieur de Fe. La quantité d'Au ségrégée dépend de la température : elle peut être estimée à moins d'une couche atomique à l'ambiante et atteindre 2 couches atomiques à 513

<sup>1</sup> Le chapitre IV sera consacré à la détermination de cette lacune de miscibilité d'équilibre et à sa modification par l'application d'une contrainte épitaxiale de cohérence.

K. Le taux d'incorporation (rapport du nombre d'atomes d'Au piégés dans la couche de Fe volumique par le nombre d'atomes de Fe nécessaires pour remplir une couche atomique) est inférieur au millièème. Il en est de même pour l'Au dans le Ni.

Les modèles évoqués pour expliquer la diffusion mettent en jeu plusieurs mécanismes :  
 - Seigerwald et al. (1988) considèrent que l'on a de la diffusion de surface à partir de zones non recouvertes du substrat. Cette explication n'est pas applicable ici puisque la forte décroissance initiale du signal Auger de l'Au en fonction de l'épaisseur de Ni déposé indique que le substrat est complètement recouvert. De plus, l'épaisseur importante de Ni déposé implique la coalescence des grains même si on avait une croissance tridimensionnelle.  
 - Schmitz et al. (1989) proposent une diffusion à travers les défauts du film. Si c'était le cas, la ségrégation de l'Au (dans le cas du système Au-Fe) ne pourrait pas être supprimée complètement par une érosion ionique (elle pourrait se reformer). Il nous reste à refaire cette expérience dans le cas du système Au-Ni pour écarter définitivement ce mécanisme de diffusion. L'étude des coefficient de diffusion à température ambiante (Kaur, 1989) montre de plus que le mécanisme classique de diffusion aux joints de grain est trop lent pour expliquer le phénomène.

L'interprétation la plus vraisemblable consiste à supposer que la ségrégation se produit en deux étapes. La première consiste en la création de la couche de ségrégation sur le substrat : ici il s'agit de la ségrégation d'Au au dessus de la solution solide Au-Ni. La seconde correspond à la ségrégation dynamique à proprement parler : la couche ségrégée se reforme constamment à la surface du dépôt, l'incorporation étant faible. Ce phénomène peut se produire d'après Flynn (1988) par des mécanismes de diffusion de surface qui peuvent avoir lieu à basse température (ces phénomènes ont été très peu étudiés jusqu'à présent).

Ces deux étapes vont être clairement mises en évidence dans l'exemple suivant.

### C] Dépôt d'Au sur un substrat GaAs.

La taille de la cellule unitaire de GaAs est environ deux fois la taille de celle du réseau du fer bcc. Pour une surface terminale en As, les atomes de fer occuperont les sites cationiques vacants. La couche pseudomorphique de fer ainsi créée sera simplement en compression de 1.3 % par rapport au GaAs et aucun changement de structure est nécessaire pour cette accommodation.

Grâce au facteur 2 entre les deux cellules unitaires, l'épitaxie obtenue s'écrit :

$$Fe_{bcc}(001) [100] // GaAs_{GaS}(001) [100]$$

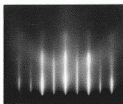


Figure II.2 : Diagramme de diffraction RHEED (40 keV) obtenu selon la direction  $[100]$  Au.

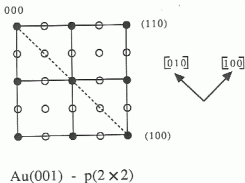


Figure II.3 : Schéma du diagramme de diffraction de la surface  $\text{Au}(001) - p(2 \times 2) - \text{As}$ . Les symboles noirs correspondent aux atomes d'Au de volume et les symboles clairs à la reconstruction.

Il est par conséquent possible de reproduire avec le substrat GaAs toutes les relations épitaxiales qui ont été réalisées avec le substrat MgO(001).

La réactivité aux interfaces Fe/GaAs(001)-c(8×2) a été estimée par *Chambers et al.* (1986) en combinant des mesures de spectroscopie angulaire Auger et X et des mesures de diffraction LEED. Jusqu'à environ 4 plans atomiques, des îlots de Fe bec croissent en coïncidence avec le substrat. Ces îlots contiennent du Ga et de l'As libérés par le substrat. Au delà des 4 couches, les îlots ondes en une phase bec continue. La concentration en Ga et As décroît avec la distance à l'interface enterrée et le dépôt présente une ségrégation de surface en As.

Des expériences effectuées au moyen d'un rayonnement synchrotron (*Ruckman et al.*, 1985) sur Fe/GaAs(110) clivé indiquent que l'on crée une liaison chimique Fe-As (forte en début de croissance). La tendance à former préférentiellement des arséniures de Fe ( $Fe_3As$  ou  $Fe_2As$ ) est d'ailleurs confirmée par les enthalpies de formation calculées *Niessen* (1983). Pour un recouvrement faible (inférieur à 3 plans), Ga et As ont la même atténuation ensuite, celle de As est beaucoup plus lente que celle du Ga.

Bien que les surfaces soient différentes, ces résultats sont probablement transposables à nos échantillons. Lors de la première étape de la croissance, une partie des atomes du substrat migrent au travers de la couche de Fe pour parvenir en surface.

Le dépôt d'Au est effectué à la vitesse de 1 Å/s qui correspond aux conditions opératoires habituelles pour créer une couche tampon de 1000 Å. Dès les premiers stades du dépôt, il apparaît une structure reconstruite différente de la structure (1×5) du chapitre I. Les raies de surstructure ont une intensité comparable à celles correspondant au volume. La figure II.2 montre le cliché RHEED observé selon l'azimut [100]Au.

Cette reconstruction est indexée complètement par la structure p(2×2) représentée sur la figure II.3.

Les analyses de spectroscopie Auger ont montré que cette reconstruction met en jeu une très faible quantité d'As en surface (inférieure à une demi monocouche de couverture par rapport aux atomes d'Au), le Ga n'étant pas détectable. Le profil de ségrégation est difficile à obtenir avec des moyens légers : les expériences de profilométrie Auger sont limitées par la résolution de la technique (voir l'annexe I). *Gilles* (1992) a néanmoins réalisé des mesures de fluorescence X en incidence rasante qui ont montrées que la ségrégation est localisée dans les tous premiers plans de la surface. La faible quantité d'As qui entraîne une très forte reconstruction du point de vue du RHEED (voir les intensités des pics demi-entiers) suggère que les atomes d'Au et d'As sont tous les deux ordonnés en surface. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour déterminer la structure des atomes dans

l'espace réel.

La mise en ordre résultant de la ségrégation dynamique a été observée pour toutes les vitesses de dépôt accessibles par l'expérience (0.06 à 5 Å/s). Une étude de structure électronique permettrait de comprendre le rôle de l'As dans la reconstruction et d'estimer les phénomènes de mise en ordre.

Cette ségrégation a aussi été observée par Kato et Miyagawa (1991) qui ont constaté qu'une brève érosion par des ions Ar permet de faire disparaître à 300 K la reconstruction : la structure devient  $1 \times 1$  et un recuit permet de retrouver la structure d'équilibre ( $1 \times 5$ ). Nous avons pu vérifier que cette reconstruction disparaît en ajoutant seulement deux<sup>1</sup> couches de Ni avant de reprendre la croissance d'Au<sup>2</sup>. L'As réagit chimiquement avec le Ni pour lequel il a une grande affinité (formation de composés NiAs...) et reste bloqué dans cette couche.

#### IV Conclusions.

Le début de ce chapitre a été consacré au problème de la ségrégation d'équilibre. Si l'effet de tension superficielle prédomine (comme dans le cas du Cu-Ni), l'élément le plus tensioactif ségrège et les modèles de paires semblent suffisant pour décrire semi-quantitativement les profils de concentration (hamiltonien d'Ising).

Une décroissance monotone ou oscillante découle du signe de l'énergie d'interchange (et donc de  $\Omega$ ). La variation du potentiel effectif de paire a été estimée dans le cadre du modèle de King et Donnelly (1984). Les modèles électroniques de liaisons fortes (Tréglia et al., 1988) prévoient un potentiel de surface égal à 1.5 fois celui du volume pour les cas des surfaces (001) et (111). Il semble qu'il faille étudier cette variation plus en détail car elle a une influence importante sur l'interprétation quantitative du phénomène (Eymery, 1988). En collaboration avec J. Kudrnovski, V. Drchal et A. Pasturel nous utilisons la méthode des perturbations généralisées (Ducastelle et Gauthier, 1976) pour étudier le phénomène de ségrégation dans le système Cu-Ni. Dans cette approche, l'état non perturbé est l'état complètement désordonné traité dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent. La structure électronique de l'alliage est décrite dans le cadre d'une méthode *ab initio* LMTO (voir le chapitre IV). Les interactions effectives de points et de paires obtenues dépendent

---

<sup>1</sup> Une seule couche ne semble pas suffisante pour faire disparaître complètement la ségrégation

<sup>2</sup> Dans ce cas le Ni est encore pseudomorphe avec l'Au (001) et l'épitaxie n'est pas rompue.

de la position par rapport à la surface et peuvent être utilisées dans un programme Monte Carlo.

Les résultats obtenus grâce à cette méthode sont encore trop préliminaires pour figurer dans cette thèse (voir Kudrnovski et al., 1992).

L'effet de taille peut avoir des conséquences importantes sur la ségrégation comme l'illustre le cas du Ni-Pt où, selon les faces considérées on aboutit à une ségrégation de Ni ou de Pt pour une même concentration volumique (ce cas se produit lorsque les tensions de surface sont voisines). Il semble donc qu'il soit nécessaire d'aller au delà des modèles d'élasticité continue si l'on veut avoir une information quantitative fiable. Les chapitres III et IV traiteront des relaxations de réseau du système Au-Ni dans le volume. Le cas de la ségrégation peut être traité par une méthode Monte Carlo sur un réseau non rigide où les atomes peuvent se déplacer autour de leurs positions d'équilibre. Cette approche nécessite l'utilisation de potentiels d'interaction de paires ou plus élaborés (comme par exemple ceux qui seront décrits dans le chapitre III).

La ségrégation dynamique étudiée dans la seconde partie a été décomposée en deux étapes. La première aboutit à la création de la quantité de matière qui va ségréger : l'Au dans la solution solide Au-Ni sous contrainte ou l'As au dessus de la couche de Fe (phénomène de réactivité interfaciale). La seconde étape correspond à la formation continue pendant le dépôt de cette couche. Les forces motrices du phénomène sont identiques à celles de la ségrégation d'équilibre. La ségrégation est localisée au niveau de l'interface et l'incorporation est faible. Les dépôts s'effectuent à 300 K pour le Ni et à l'ambiante pour l'Au<sup>1</sup>. La cinétique de réorganisation des atomes qui "remontent" à la surface est très rapide et une étude précise des mécanismes mis en jeu semble particulièrement intéressante. Dans le cas de l'As, la ségrégation s'accompagne d'une mise en ordre du substrat d'Au.

---

<sup>1</sup> La température de dépôt de 300 K a simplement été choisie pour obtenir un Ni monocristallin (001) et non pas pour faciliter la ségrégation.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II :

- . Cabané J. et Cabané F., dans Interface Segregation and Related Processes,  
Ed. : Nowotny J., Solid State Phenomena Vol. 15&16 (1991).  
Trans Tech Publications ISBN 0-87849-020-3.
- . Chambers S.A., Xu F., Chen H.W., Vitomirov I.M., Anderson S.B. et Weaver H.,  
Phys. Rev. B **34** (1986) 6603.
- . Copel M., Heuter M.C., Kaxiras E. et Tromp R.M., Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 632.
- . Eymery J., DEA : Etude de la ségrégation de surface dans les alliages binaires c/c  
de substitution de métaux de transition. Effet d'ordre et de taille.  
Application au Ni-Pt. ENSEEG. Grenoble 1988.
- . Flynn C.P., J. Phys. F : Met. Phys. **18** (1988) L195.
- . Garken L.S., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **175** (1948) 184.
- . Ducastelle F., Legrand B. et Tréglia G., Prog. Theo. Phys. Suppl. **101** (1990) 159.
- . Eselby J.D. dans Progress in Solid Mechanics, Vol. 2, Editeurs :  
Sneddon et Hill (North Holland, Amsterdam, 1961) page 86.
- . Essery R.L.H. et Ball R.C., Europhys. Lett. **16** (1991) 379.
- . Friedel J., Advan. Phys. **2** (1954) 445.
- . Friedel J., The collected Work of J. Friedel. Editions de Physique, Les Ulis, 1980.
- . Gilles B., Expériences de fluorescence de rayons X. Communication personnelle.
- . Gibbs J.W., The Scientific Papers of J. Willard Gibbs. Vol.1. Dover, New York, 1961.
- . Joud J.C., Bocquet J.L. et Gerl M., dans Metallic Multilayers. Ed. : Chamberod A.  
et Hillairet J., Trans Tech Publications **50&51** (1990) 287.
- . Kaur I., Gust W. et Kozma L., Handbook of Grain and Interphase  
Boundary Diffusion Data. Ziegler Press, Stuttgart (1989).
- . Legrand, Tréglia G. et Ducastelle F., Phys. Rev. B **41**(7) (1990) 4422.7
- . Nenadovic T., Perovic B., Adamov M. et Mechel B., Thin Solid Films **25** (1975) 515.
- . Niessen A.K., F.R. de Boer, Boorn R., Chatel P.F., Mattens W.C.M. et Miedema A.R.,  
CALPHAD **7** (1983) 51.
- . Kudrnovsky J., Drchal V., Eymery J. et Pasturel A., Materials Research Society,  
Fall Meeting 1992. Symposium O.
- . Lee Y.M. et Aaronson H.I., Surface Sci. **95** (1980) 227.
- . Martin G., Phys. Rev. B **41** (1990) 2279.
- . Martin G. et Benoist P., Scripta Metallurgica **11** (1977) 503.
- . Massalski T.B., Binary Alloys Phase Diagrams, A. S. M., Metals Park, Ohio,  
seconde édition 1990.
- . Miedema A.R., de Châtel P.F. et de Boer F.R., Physica B **100** (1980) 1.
- . Richards J.L. et Mc Cann W.H., J. Vac. Sci. Tech. **6** (1969) 645.
- . Rolland A. et Auffray B., Surf. Sci. **162** (1985) 530.
- . Rolland A., Bernardini J. et Cabané-Brouty F., Mémoires et Etudes Scientifiques,  
Revue de Métallurgie (1980) page 1031.
- . Ruckman M., Joyce J.J. et Weaver J.H., Phys. Rev. B **33** (1986) 7029.
- . Sano Ken-ichi et Miyagawa T., Jap. Journ. of Appl. Phys. **30** (1991) 1434 et page 2878.
- . Sano Ken-ichi et Miyagawa T., Proc. MRS Fall Meeting (1991) Boston.
- . Senhaji A., Tréglia G., Legrand B., Barrett N.T., Guillot C. et Villette B.,  
Surf. Sci. **274** (1992) 297.

- . Schitz P.J., Leung W.-Y., Graham G.W. et Thiel P.A. Phys. Rev. B 40 (1989) 11477.
- . Steigerwald D.A., Jacob I. et Egelhoff W.F., Surf. Sci. 202 (1988) 472.
- . Treglin G., Legrand B. et Ducastelle F., Europhys. Lett. 7 (1988) 575.
- . Truglin G., Legrand B. et Maugain P., Surf. Sci. 225 (1990) 319.
- . Tsaur B.Y. et Mäcupää M., J. Appl. Phys. 52 (1981) 728.
- . Williams F.L. et Nason D., Surface Sci. 45 (1974) 377.



## MODELISATION NUMERIQUE

**I Introduction générale.****II Choix de la forme du potentiel d'interaction.****III Ajustement des paramètres du modèle.**

- A) Termes homoatomiques.
- B) Termes hétéroatomiques.

**IV Quelques grandeurs prédites par notre ajustement. Limites.**

- A) Grandeurs statiques.
  - a) Homoatomiques : énergie de formation de lacune, tension et relaxation de surface.
  - b) Hétéroatomiques : énergies de mélange, écart à la loi de Végard, distances partielles de premiers voisins, étude des sites interstitiels et propriétés élastiques.
- B) Grandeurs dynamiques.
  - a) Généralités.
  - b) Homoatomiques.
  - c) Hétéroatomiques.

**V Propriétés statiques des multicouches métalliques.**

- A) Stabilité des structures de films minces et de multicouches.
  - 1 - Introduction.
  - 2 - Dissymétrie des interfaces : dépôts de Ni sur Au(001) et d'Au sur Ni(001).
  - 3 - Multicouches Au(111)/Ni(111).
    - a) Existence de deux orientations possibles de l'épitaxie cube sur cube.
    - b) Solution minimisant l'énergie et comparaison avec l'expérience.
- B) Propriétés élastiques. Effet de supermodule et désordre interfacial.
  - 1 - Introduction.
  - 2 - Influence du désordre interfacial dans le cas d'une multicouche Au/Ni(111).

**VI Conclusions, limites et perspectives.**

## I INTRODUCTION

D'après la mécanique classique, la connaissance de la position et de la vitesse d'un point donné et des forces qui s'appliquent sur lui, permet de prédire toute sa trajectoire future. Cette conception a été défendue par Helmholtz qui considérait que le problème de la science physique consistait à ramener les phénomènes naturels à des forces invariables d'attraction et de répulsion dont l'intensité dépend entièrement de la distance. Ces mêmes hypothèses sont admises lorsqu'on utilise un potentiel d'interaction pour étudier un phénomène physique. Les efforts ont surtout porté jusqu'à présent sur le choix des fonctionnelles servant à définir le potentiel : elles font intervenir un nombre plus ou moins important de paramètres ajustés (plus d'une vingtaine pour le Si). L'avantage principal de cette technique est sa simplicité puisque du choix du potentiel et de son ajustement découle ensuite une certaine qualité prédictive.

Une autre approche, plus élaborée, consiste à effectuer des calculs *ab initio* qui, à partir d'un nombre très réduit de données (telles que le numéro atomique et/ou la structure), permettent de prédire certaines quantités physiques ou d'obtenir une expression des forces interatomiques. Le concept de transférabilité est introduit pour préciser les liens qui peuvent exister entre des calculs *ab initio* qui sont longs à effectuer (et qui se restreignent à de petits systèmes) et des théories plus "sommaires" mais qui ont le mérite d'avoir des fonctionnelles simples qui peuvent être facilement utilisées dans des techniques classiques de science des matériaux (dynamique moléculaire, relaxation numérique, Monte Carlo) et pour des nombres d'atomes importants.

Récemment une technique nouvelle a limité l'écart qui pouvait exister entre ces deux façons très différentes d'aborder le problème. La méthode de Carr et Parinello (1985) permet en effet de calculer d'une façon approximative les forces qui s'exercent entre les noyaux atomiques en tenant compte du usage électronique et d'utiliser ce processus dans une simulation de dynamique moléculaire. Le codage de cet algorithme donne lieu à des temps de calcul très longs ce qui limite considérablement sa diffusion.

Dans ce chapitre, nous utiliserons un potentiel simple à quatre paramètres dont la fonctionnelle est déduite de la description en liaison forte (dans l'approximation du second moment) de la cohésion cristalline. Ce potentiel peut être justifié par des arguments quantiques pour le Ni et sera considéré comme empirique pour l'Au et pour la liaison "Au-Ni".

Après avoir testé sa qualité prédictive, sur de nombreuses grandeurs physiques (en particulier sur la modélisation de la solution solide), il sera utilisé pour retrouver et expliquer, au moyen d'arguments énergétiques, certaines propriétés structurales de dépôts de Ni sur des substrats d'Au(111) ainsi que les propriétés des multicouches correspondantes.

L'influence du désordre interfacial sur les propriétés élastiques sera aussi étudié.

Enfin ce potentiel nous servira dans le chapitre suivant à établir le diagramme de phase d'équilibre du système.

## II Choix de la forme du potentiel d'interaction.

### A) Généralités concernant le modèle des liaisons fortes

Le modèle des liaisons fortes est applicable lorsque les électrons restent suffisamment localisés au voisinage des ions et donc, en particulier, aux électrons internes s et p des semi-conducteurs, aux électrons p des halogénures alcalins, aux électrons f des terres rares et enfin aux électrons d des métaux de transition<sup>1</sup>.

Cette méthode repose sur l'approximation des orbitales moléculaires que l'on développe dans la base des orbitales atomiques.

Les approximations principales du modèle sont :

- ⊙ L'approximation de *Born-Oppenheimer* : les noyaux sont supposés fixes et indépendants du mouvement des électrons.
- ⊙ L'approximation monodélectronique : le couplage électron-électron (et électron-phonon) instantané est négligé et l'électron est supposé ressentir le champ moyen des noyaux et des autres électrons.
- ⊙ L'hamiltonien à un électron du système s'écrit :

$$H = T + \sum_i V_i$$

où T est l'opérateur énergie cinétique.  $V_i = V_i(\vec{r} - \vec{r}_i)$  est un potentiel atomique centré sur le site i du réseau qui peut varier de site à site (par exemple dans le cas d'un alliage). Afin de traiter d'une manière approchée les corrélations intraatomiques,  $V_i$  est choisi comme le potentiel de l'ion positif (dans l'approximation de *Hartree*, il s'agit du potentiel de l'atome neutre).

- ⊙ Pour résoudre l'équation de *Schrödinger*, les fonctions d'onde du système sont recherchées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques  $\Psi_\lambda(\vec{r} - \vec{r}_i) = |i \lambda\rangle$  centrées sur tous les sites  $\vec{r}_i$  du réseau :

$$\Psi = \sum_{i,\lambda} a_{i\lambda} \Psi_\lambda(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

où i désigne le site,  $\lambda$  la dégénérescence de l'orbitale ( $\lambda=1...5$  pour les orbitales d).

<sup>1</sup> Voir une revue de *Gaspard, 1985*.

Pour simplifier les calculs, on est en général amené à utiliser les hypothèses supplémentaires suivantes :

⊙ L'ensemble des orbitales  $|i \lambda\rangle$  constitue une base complète orthogonale, ce qui entraîne pour les intégrales de recouvrement :  $S_{ij,\lambda} = \langle i \lambda | j \lambda \rangle = \delta_{ij}$ .

⊙ Dans l'hamiltonien, on ne va garder que les intégrales à deux centres proches voisins (pour la structure foc, la contribution des premiers voisins est majoritaire). Il ne va donc rester que les contributions des :

- intégrales de champ cristallin (ou de dérive) :

$$\alpha_{\lambda\mu}^i = \langle i \lambda | \sum_{k \neq i} V_k | i \mu \rangle \text{ qui décrivent le déplacement de la bande.}$$

- intégrales de résonance (de saut ou de transfert) :

$$\beta_{\lambda\mu}^{ij} = \beta_{\lambda\mu}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \langle i \lambda | V_i | j \mu \rangle$$

qui déterminent la largeur de bande (leurs signes dépendent des orbitales mises en jeu). Slater et Koster (1954) ont montré qu'elles pouvaient s'exprimer en fonction des cosinus directeurs de la direction  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$  et de trois paramètres  $dd\sigma_0$ ,  $dd\pi_0$  et  $dd\delta_0$  que l'on appellera d'une façon générique  $dd\omega_0$ . Pour évaluer les tendances le long d'une série de transition, Ducastelle (1972) adopte des valeurs canoniques de  $dd\omega_0$  :  $dd\sigma_0 = -2$ ,  $dd\pi_0 = 1$  et  $dd\delta_0 = 0$ . En général, on suppose que les  $\beta_{\lambda\mu}^{ij}$  restent identiques entre la surface et le volume tant que les distances interatomiques ne varient pas. La variation de  $dd\omega_0$  avec la distance interatomique (lors de relaxations ou de reconstructions) est décrite, dans la majorité des cas, par une loi du type :

$$dd\omega = dd\omega_0 \exp[-q (r/r_0 - 1)]$$

Ducastelle (1970) a montré que  $q$  est compris dans l'intervalle [3,5], les intégrales décroissant plus rapidement en fin de série.

Pour les métaux de transition, les intégrales de dérive (de signe négatif) sont le plus souvent négligées car le déplacement de la bande est en général plus petit que l'élargissement.

Un éventuel couplage spin-orbite (qui peut devenir important pour les éléments lourds) nécessite l'ajout dans l'hamiltonien d'un terme du type :  $V_{SO} = \xi I.S$ ,  $I$  est le moment orbital,  $S$  est le spin et  $\xi$  est le paramètre de couplage.

**B] Une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger et l'approximation du second moment.**

Il découle des hypothèses précédentes que la résolution de l'équation de Schrödinger se ramène à celle d'un système linéaire de  $IN$  équations à  $IN$  inconnues (avec  $N$  le nombre de sites du système et  $I$  le nombre d'orbitales atomiques) que l'on peut réduire par des considérations de symétrie. Les états propres sont donnés par l'annulation du déterminant

du système linéaire ou bien en cherchant les pôles de la résolvante :  $G(z) = \frac{1}{z - H}$  ( $z$  est une variable d'énergie complexe). Dans la base des états propres du système  $G(z) = \sum_n \frac{|n\rangle \langle n|}{z - E_n}$  et un élément diagonal s'écrit :

$$G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) = \langle i | \lambda | G(z) | i \lambda \rangle = \sum_n \frac{\langle i | \lambda | n \rangle \langle n | i \lambda \rangle}{z - E_n} = \sum_n \frac{a_{i\lambda}^*(E_n) a_{i\lambda}(E_n)}{z - E_n}$$

La densité d'états locale partielle au site  $i$  pour l'orbitale  $\lambda$  s'écrit :

$$n_{i\lambda}(E) = \sum_n a_{i\lambda}^*(E_n) a_{i\lambda}(E_n) \delta(E - E_n)$$

si bien que :

$$n_{i\lambda}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im } G_{ii}^{\lambda\lambda}(E + i\varepsilon)$$

$G_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$  peut être développé en série selon :

$$\begin{aligned} G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n_{i\lambda}(E)}{z - E} dE \\ &= \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{+\infty} n_{i\lambda}(E) dE + \frac{1}{z^2} \int_{-\infty}^{+\infty} E n_{i\lambda}(E) dE + \frac{1}{z^3} \int_{-\infty}^{+\infty} E^2 n_{i\lambda}(E) dE + \dots \end{aligned}$$

En définissant les moments  $\mu_p$  de la densité d'états :

$$\mu_p = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n_{i\lambda}(E) dE$$

on peut écrire :  $G_{ii}^{\lambda\lambda} = \frac{\mu_0}{z} + \frac{\mu_1}{z^2} + \frac{\mu_2}{z^3} + \dots$

De plus, à grande distance du spectre :

$$\begin{aligned} G_{ii}^{\lambda\lambda}(z) &= \frac{1}{z} \langle i | \frac{1}{1 - H/z} | i \rangle \\ &= \frac{1}{z} \langle i | i \rangle + \frac{1}{z^2} \langle i | H | i \rangle + \frac{1}{z^3} \langle i | H^2 | i \rangle + \dots \end{aligned}$$

avec par exemple :  $\langle i | H^2 | i \rangle = \sum_j H_{ij} H_{ji}$  élément diagonal de  $H^2$ .

L'identification des deux écritures de  $G_{ii}^{\lambda\lambda}(z)$  permet de conclure que le moment d'ordre  $p$  de la densité locale est l'élément diagonal de la  $p^{\text{ième}}$  puissance de l'hamiltonien ( $\mu_p = (H_{ii})^p$ ).

①  $\mu_0$  définit la normalité de  $n(E)$  (On choisira par exemple :  $\mu_0^{i\lambda} = 1$ ).

②  $\mu_1^{i\lambda} = \langle i | \lambda | H | i \lambda \rangle = E_0^{i\lambda}$  ne contient que la contribution de "saut sur place" et représente le centre de gravité de  $n(E)$ .

③  $\mu_2^{i\lambda} - (\mu_1^{i\lambda})^2 = \sum_{i \neq j} \langle i | \lambda | H | j \lambda \rangle \langle j \mu | H | i \lambda \rangle$  correspond à la contribution des

chemins aller retour sur les proches voisins :  $\mu_2^{i\lambda} = (E_0^{i\lambda})^2 + \sum_{j \neq i} \beta_{ij}^2$ .

$\mu_2 - (\mu_1)^2$  définit la largeur de la bande effective  $W_{eff}$  :

$$(W_{eff})^2 = c (\mu_2 - (\mu_1)^2) \text{ où } c \text{ est une constante.}$$

Si l'on impose  $\mu_1^{ia} = 0$  alors  $\mu_2 = Z \beta^2$  où  $Z$  est le nombre de premiers voisins. En considérant les orbitales de la bande d :

$$\mu_2 = \frac{Z}{M_0} [(dd\sigma_0)^2 + 2 (dd\pi_0)^2 + 2 (dd\delta_0)^2]$$

$M_0$  est un facteur de normalisation qui dépend du nombre d'orbitales considérées.  $\mu_2$  peut dépendre de la distance par l'intermédiaire des orbitales.

La création du solide par rapport aux atomes libres implique essentiellement la formation d'une bande d'énergie, la contribution à l'énergie de bande d'un atome i s'écrit :

$$E_b^i = \int_{-\infty}^{E_F} E n_i(E) dE - E_0^i N_d$$

$E_F$  est le niveau de Fermi et  $N_d$  est le nombre d'électrons d de niveau d'énergie  $E_0^i$  pour l'atome isolé.

Dans le cas d'une bande rectangulaire de largeur  $2W$  et de hauteur  $h$ , Friedel (1969) montre que :

$$E_b^i = -\frac{N_d}{M_0} (M_0 - N_d) W$$

où  $M_0 = h.2W$  et  $\mu_2 = W^2/3$ .

Si l'on pose :  $\xi = \frac{N_d}{M_0} (M_0 - N_d) \sqrt{\frac{3}{M_0} [(dd\sigma_0)^2 + 2 (dd\delta_0)^2 + 2 (dd\pi_0)^2]}$  et que l'on considère une décroissance exponentielle des orbitales avec la distance alors l'énergie de bande s'écrit :

$$E_b^i = -\sqrt{\sum_j \xi^2 \exp[-2q(r_{ij}/r_0 - 1)]}$$

La sommation porte sur les premiers voisins et l'énergie de bande varie comme la racine carrée de la coordination.

La stabilité du réseau est en général assurée en ajoutant un terme répulsif de paire du type Born-Mayer

$$E_r^i = \sum_j A \exp[-p(r_{ij}/r_0)]$$

L'énergie totale pour l'atome i s'écrit donc :  $E_i = E_r^i + E_b^i$ .

$$E_i = \sum_j A \exp[-p(r_{ij}/r_0 - 1)] - \sqrt{\sum_j \xi^2 \exp[-2q(r_{ij}/r_0 - 1)]}$$

Ce modèle permet de retrouver la variation parabolique de l'énergie de cohésion et du module de cisaillement avec le remplissage de la bande d pour les trois séries des métaux de transition (Ducastelle, 1970, voir aussi pour une revue Ducastelle, 1991), il a aussi permis à Rosato et al. (1989) de reproduire de nombreuses propriétés des métaux cubiques à faces centrées.

L'approximation du second moment ne permet pas de distinguer les structures hexagonales compactes et cubiques faces centrées (Ducastelle, 1974). En jouant sur les portées des interactions (Willaime, 1991), il est néanmoins possible de stabiliser une structure et même d'étudier des transitions de phase.

Lorsque la bande d est complète, le paramètre  $\xi$  défini ci-dessus est nul ( $N_d = M_0$ ) et le modèle ne devrait pas être applicable aux métaux nobles. Pourtant Guilloppé et Legrand (1989) ont utilisé la même fonctionnelle aux surfaces de métaux nobles et ont obtenu des résultats encourageants. Legrand (1989, résultats non publiés) remarque que si les intégrales de dérive<sup>1</sup> sont égales entre elles (et non nulles) et proportionnelles à la racine carrée du second moment de la densité électronique alors on peut "expliquer" l'emploi du potentiel de liaison forte dans l'approximation du second moment aux métaux nobles (voir Hcrvant, 1991).

Dans ce travail, nous emploierons cette fonctionnelle semi-empirique pour simuler des alliages entre un métal de transition (le Ni) et un métal noble (l'Au). Elle est formellement similaire à d'autres potentiels utilisés pour décrire les interactions dans la matière condensée (en particulier à l'approche empirique de Finnis et Sinclair (1984)). Pour la méthode de l'atome entouré (Daw et Baskes, 1984 et Foiles et al., 1986), la sommation intervenant dans le terme de bande est remplacée par la densité électronique locale et la racine carrée par une fonction "d'enfouissage" déterminée à partir d'une équation d'état (ce terme sera défini par la suite). Ces potentiels sont basés sur des "justifications physiques" tout à fait différentes.

### III AJUSTEMENT DES PARAMETRES DU MODELE.

Puisque la fonctionnelle du potentiel interatomique a été choisie dans le paragraphe précédent, il faut maintenant déterminer numériquement les valeurs des quatre paramètres  $A, p, q, \xi$  pour les corps purs mais aussi pour les termes croisés.

---

<sup>1</sup> On néglige par contre les intégrales de résonance.

## A) TERMES HOMOATOMIQUES

Les trois grandeurs physiques :  $E_{coh}$ ,  $R_0$  et  $B$  seront reproduites le mieux possible par notre ajustement. Le choix de ces grandeurs d'entrée se justifie par le fait qu'il faut que l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  soit correctement décrite pour accéder aux grandeurs de mélange, de surface et d'interface. La distance de premiers voisins est primordiale dans tous les problèmes d'épitaxie (notion de désaccord paramétrique entre les réseaux). La rigidité du cristal permet de tenir compte du coût énergétique lorsque l'on déforme la structure. Elle est déterminée par  $B = \Omega \partial^2 E / \partial^2 \Omega$  égal à  $(C_{11} + 2C_{12})/3$  pour une structure fcc ( $\Omega$  est le volume atomique). Etant donné que l'on a quatre paramètres à ajuster, on pourrait compléter par la constante élastique  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$  ainsi, les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  auraient des valeurs correctes. Il faudrait par la suite calculer la constantes  $C_{44}$  pour vérifier que le matériau a un comportement élastique proche de la réalité. Pour la structure fcc,  $C_{44}$  caractérise la résistance au cisaillement le long du plan (010) dans la direction [001] alors que  $C'$  mesure la résistance au cisaillement le long du plan (110) dans la direction [110].

Rappelons dès à présent que la simulation numérique et les temps de calcul associés imposent un rayon de coupure  $R_c$  pour la portée du potentiel. Etant donné que l'on veut calculer pour une configuration quelconque du système les constantes élastiques qui sont des dérivées seconde de l'énergie, on s'interdira une coupure discontinue. Cela pourrait être gênant par exemple dans le cas d'une phase amorphe où certains atomes vont apporter une contribution non négligeable à l'énergie (surtout si on coupe près des premiers voisins) ou une contribution nulle, suivant que leurs positions se trouvent juste avant ou après la coupure. Il faut donc introduire un nouveau rayon  $R_r$ , frontière entre le potentiel à étendue infinie et la fonction de raccord. Les parties attractives et répulsives du potentiel sont dissociées pour effectuer le raccordement puisque leurs étendues sont a priori différentes. C'est donc quatre nouveaux paramètres qu'il faudra considérer.

Les contraintes imposées à la fonction de raccord sont :

- la continuité en  $R_r$  ainsi que des dérivées premières et secondes,
- les conditions de coupure à proprement parler : annulation de la fonction et des dérivées premières et secondes en  $R_c$ .

Ces conditions peuvent être réalisées grâce à un polynôme du cinquième degré<sup>1</sup> ou par "toute autre bonne fonction de la physique" comportant six paramètres ajustables. Nous

<sup>1</sup> On remplacera l'exponentielle par un polynôme du cinquième degré qui s'exprime par  $(x - R_c)^3(ax^2 + bx + c)$  avec :

$$a = 0.5f_1/\alpha^3 - 3f_1/\alpha^4 + 6f_0/\alpha^5; \quad b = f_1/\alpha^3 - 3f_0/\alpha^4 - 2aR_r$$



avons essayé avec l'aide de MATHEMATICA™ (Wolfram, 1988), plusieurs types de fonctions (rationnelles, circulaires, de Fermi...) sans trouver de différences notables dans l'allure des potentiels.

Différents tâtonnements, basés simplement sur les représentations graphiques des contributions attractives et répulsives et de leurs dérivées, ont montré que  $R_r = 1.2 R_0$  constituait une valeur acceptable du raccord (ce paramètre ne semble pas critique lui non plus). Le point de coupure est ensuite déterminé d'une façon plus précise grâce à un critère de stabilité de réseau. Il semble en effet nécessaire de choisir la coupure pour que la dérivée seconde du potentiel soit la plus décroissante possible. On empêche ainsi des comportements non physiques qui peuvent donner lieu à des instabilités du réseau (on reviendra sur ce point un peu plus tard).

On pourrait imaginer que l'ajustement des 4 paramètres se fasse directement en utilisant la méthode de Newton-Raphson (les équations étant déduites directement de l'annexe 5 et du calcul de l'énergie).

En fait cette méthode nous a conduit à une impasse :

Ajustement direct des quatre paramètres par une méthode de Newton-Raphson :

Les données d'entrée sont  $r_0(\text{\AA})$ ,  $E_{coh}(\text{eV})$ ,  $B(10^{12} \text{erg.cm}^{-3})$  et une constante élastique parmi :  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ,  $C'$  ( $10^{12} \text{erg.cm}^{-2}$ ). L'ajustement sur  $C_{12}$  n'est pas présenté car soit il donne des résultats identiques à ceux associés à  $C_{11}$ , soit la procédure numérique ne converge pas.

	$r_0$	$-E_{coh.}$	$B$
Au	2.880	3.78	1.810
Ni	2.489	4.44	1.876

Tableau III.1 : Les trois grandeurs d'ajustement choisies comme valeurs d'entrée :  $r_0(\text{\AA})$ ,  $E_{coh}(\text{eV})$ ,  $B(10^{12} \text{erg cm}^{-3})$ .

Pour simplifier cet exemple, les points de raccord et de coupure du polynôme d'interpolation seront :

a) [  $r_r/r_0 = 1.10$ ,  $r_c/r_0 = 1.40$  ] pour des interactions en premiers voisins et

$$c = f_0/\alpha^3 - \alpha R_r^2 - bR_r; \quad \alpha = R_r - R_c$$

où pour la partie attractive de liaison forte :

$$f_0 = \exp(-2qR_r); f_1 = -2qf_0; f_2 = 4q^2 f_1$$

et la partie répulsive de paire :

$$f_0 = \exp(-pR_r); f_1 = -pf_0; f_2 = p^2 f_0$$

b) [ $r_r/r_0 = 1.45, r_c/r_0 = 1.60$ ] pour des interactions en seconds voisins.

Etant donné que les seconds voisins sont situés (en unité  $r_0$ ) à  $\sqrt{2} \simeq 1.41$  et les troisièmes voisins à  $\sqrt{3} \simeq 1.73$ , on ne garde dans le cas a) que les premiers voisins et dans le cas b) que les premiers et les seconds voisins. De même, on raccorde après les premiers ou les seconds voisins.

Au	B	C11	C12	C44	Paramètres
<b>Expérience</b> (Simmons et Wang, 1971)	1.810	2.020	1.700	0.450	—
<b>Modèle premiers voisins</b> (Guillopé et Legrand, 1989)	1.81	2.03	1.70	0.43	$A = 0.2179 \quad \xi = 1.8352$ $p = 10.525 \quad q = 4.3000$
<b><math>C' = (C11 - C12)/2</math></b> <i>premiers voisins</i>	1.810	2.023	1.703	0.320	$A = 0.2407 \quad \xi = 1.9251$ $p = 10.241 \quad q = 4.4366$
<i>seconds voisins</i>	1.810	2.023	1.703	0.417	$A = 0.2220 \quad \xi = 1.8526$ $p = 10.441 \quad q = 4.3212$
<b>C44</b> <i>premiers voisins</i>	1.810	2.109	1.659	0.450	$A = 0.2105 \quad \xi = 1.8206$ $p = 10.649 \quad q = 4.2668$
<i>seconds voisins</i>	1.810	2.040	1.695	0.450	$A = 0.2149 \quad \xi = 1.8274$ $p = 10.544 \quad q = 4.2791$
<b>C11</b> <i>premiers voisins</i>	1.810	2.020	1.705	0.315	$A = 0.2419 \quad \xi = 1.9291$ $p = 10.227 \quad q = 4.4427$
<i>seconds voisins</i>	1.810	2.020	1.705	0.410	$A = 0.2234 \quad \xi = 1.8576$ $p = 10.421 \quad q = 4.3293$

Tableau III.2 : Exemple d'ajustement des quatre paramètres du modèle pour l'Au. Les constantes élastiques sont en  $10^{12} \text{erg cm}^{-3}$ , voir le texte pour d'autres précisions.

Dans le cas de l'Au et en ne considérant que la contribution due aux premiers voisins, les ajustements sont pratiquement identiques quelle que soit la constante élastique choisie. Cela n'est pas vrai pour le Ni où seulement  $C'$  et  $C_{11}$  donnent une valeur réaliste du rapport  $p/q$  (Ducastelle, 1970). Quand les interactions sont étendues aux seconds voisins, les paramètres pour l'Au sont très proches de ceux déterminés en interactions de premiers

voisins. Par contre, pour le Ni, le rapport  $p/q$  est toujours trop grand bien que l'on obtienne un très bon accord entre les valeurs d'entrée et les valeurs calculées.

Ce comportement est encore vérifié lorsque l'on inclut les couches de voisins d'ordre supérieur et ceci quels que soient les rapports  $r_f/r_0$ ,  $r_c/r_0$  et le quatrième paramètre ajusté. On peut obtenir, rarement, des solutions incompatibles avec la stabilité du réseau ( $C_{44} < 0$ ) ou qui ne convergent pas (système d'équations dont les solutions oscillent entre deux valeurs).

Ni	B	C11	C12	C44	Paramètres
<b>Expérience</b> (Simmons et Wang, 1971)	1.876	2.612	1.508	1.317	—
<b>Modèle premiers voisins</b> (Rosato et al., 1989)	1.960	2.570	1.650	0.930	$A = 0.1368 \quad \xi = 1.7558$ $p = 10.000 \quad q = 2.7000$
<b>C' = (C11 - C12)/2</b> <i>premiers voisins</i>	1.876	2.612	1.508	1.104	$A = 0.0797 \quad \xi = 1.5577$ $p = 12.084 \quad q = 2.1414$
<i>seconds voisins</i>	1.876	2.612	1.508	1.377	$A = 0.0257 \quad \xi = 1.2608$ $p = 19.992 \quad q = 1.2201$
<b>C44</b> <i>premiers voisins</i>	1.876	2.754	1.437	1.317	$A = 0.0236 \quad \xi = 1.3537$ $p = 20.747 \quad q = 1.2473$
<i>seconds voisins</i>	1.876	2.520	1.554	1.317	$A = 0.0464 \quad \xi = 1.3574$ $p = 15.242 \quad q = 1.6262$
<b>C11</b> <i>premiers voisins</i>	1.876	2.612	1.508	1.104	$A = 0.0796 \quad \xi = 1.5577$ $p = 12.084 \quad q = 2.1414$
<i>seconds voisins</i>	1.876	2.612	1.508	1.377	$A = 0.0257 \quad \xi = 1.2608$ $p = 19.992 \quad q = 1.2201$

Tableau III.3 : Exemple d'ajustement des quatre paramètres du modèle pour le Ni. Les constantes élastiques sont en  $10^{12} \text{ erg cm}^{-3}$ , voir le texte pour d'autres précisions.

$C_{44}$  est la constante élastique la moins bien ajustée ce qui provient vraisemblablement de l'approximation du second moment (voir l'étude faite sur les métaux de transition bcc par Masuda et al., 1984) qui ne décrit pas assez précisément la densité d'état. Cette

dépendance vis-à-vis du potentiel est clairement démontré par le fait que  $C_{44} = 2C'$  en premiers voisins pour toutes valeurs de  $p$  et  $q$  (voir *Guiloppé et al., 1989*). Cette relation n'est plus vérifiée en interactions de seconds voisins.

L'instabilité (non physique) constatée sur le rapport  $p/q$  semble liée au conditionnement du problème<sup>1</sup>. Remarquons tout d'abord que ce phénomène a déjà été observé pour d'autres métaux. Avec le même potentiel et avec une coupure discontinue entre les 3<sup>èmes</sup> et les 4<sup>èmes</sup> voisins, *Hersant (1991)* résoud numériquement, avec  $C'$  ou  $C_{44}$  comme quatrième variable, des équations identiques à celles qui constituent notre problème pour différents métaux fcc. Il trouve que  $p/q$  est toujours supérieur à 12 pour les trois métaux Ni, Rh et Ir (ce que nous avons aussi vérifié avec notre potentiel) alors que pour Cu, Pd, Ag, Pt et Au le rapport reste conforme aux arguments avancés par *Ducastelle, (1970)* et *Spanjaard et Desjonquères, (1984)* qui prévoient que pour les métaux de transition en général, on doit s'attendre à des valeurs de  $p/q$  comprises entre 2 et 5.

#### Ajustement choisi :

Pour contourner ce problème, nous avons décidé d'imposer la valeur de  $q$  pour le Ni (terme attractif de bande) de façon à rester proche des résultats des ajustements en premiers voisins (voir *Rosato et al., 1989*). Les trois paramètres restants sont simplement ajustés sur  $r_0$ ,  $E_{coh}$  et  $B$  (toujours par une procédure de type Newton-Raphson). Nous avons procédé de la même façon pour l'Au en utilisant les valeurs de *Guiloppé et Lgrand (1989)* bien que l'instabilité observée sur le rapport  $p/q$  soit plus faible.

Les valeurs finalement choisies pour tout ce travail sont résumées dans les tableaux suivants :

Terme répulsif	$A$	$p$	$r_r$	$r_c$
AuAu	0.23160	10.20532	1.2	1.52835
NiNi	0.14865	9.885832	1.2	1.53897

Terme attractif	$\xi$	$q$	$r_r$	$r_c$
AuAu	1.88689	4.30979	1.2	1.58875
NiNi	1.75211	2.70000	1.2	1.82055

<sup>1</sup> Les équations en elles-mêmes (avec les fonctions exponentielles) semblent en cause puisque lorsque l'on fait varier indépendamment toutes les valeurs d'entrée, l'instabilité persiste. Il faudrait effectuer un conditionnement complet du système pour arriver à une conclusion claire concernant ce problème.

Tableau III.4 : Valeurs numériques des paramètres homoatomiques des parties répulsives et attractives du potentiel utilisé dans ce travail. A et  $\xi$  sont en eV, les rayons sont normalisés par rapport à la distance interatomique du réseau pur  $r_0$  (Å). p et q sont sans unité.

-Conformité de notre ajustement avec l'équation d'état de Rose et al., 1984.

L'équation d'état d'un solide, liquide ou gaz relie la pression, le volume et la température. Elle permet d'avoir accès à la compressibilité B (changement de volume produit par un changement de pression à une température donnée) et au coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  (changement de volume produit par un changement de température mesuré, en général, à une pression négligeable). Rose et al., 1984 ont montré que la connaissance de l'équation d'état à température nulle sous la forme : énergie fonction de la distance interatomique  $r$ , décritait très bien (en prenant des calculs *ab initio* comme référence) la nature de la liaison métallique ainsi que des phénomènes physiques aussi différents que l'adhésion des métaux, la liaison moléculaire ( $H_2^+$ ), la cohésion et la chimisorption de molécules de gaz sur les métaux. Ce qui paraît remarquable, c'est qu'une forme universelle de cette équation (avec simplement deux paramètres  $E_{coh}$  et  $l$ ) s'applique très bien aux grandes déformations. Son expression est obtenue en renormalisant l'énergie totale  $E(r)$  :

$E^*(r^*) = E(r)/E_{coh}$  avec  $r^* = \frac{r - r_0}{l}$  où  $l = \sqrt{\frac{E_{coh}}{(d^2 E(r)/dr^2)_{r=r_0}}} = \sqrt{\frac{E_{coh}}{9 B \Omega_0}}$  est choisi

de telle sorte que l'on ait toujours :  $\left( \frac{d^2 E^*(r^*)}{dr^{*2}} \right)_{r=r_0} = 1$ .

La fonction  $E^*(r^*)$  est elle-même approximée par :

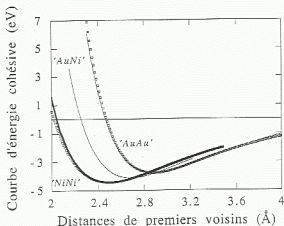
$$E^*(r^*) = -(1 + r^* + 0.05r^{*3}) \exp(-r^*)$$

Une approche semi-quantitative est donnée par Benerjee et Smith (1988) pour expliquer pourquoi il existe une solution "universelle" de ce type et quelle est la signification du paramètre  $l$ . Les deux arguments avancés sont :

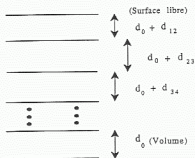
- que la densité électronique vue par chaque atome dans le solide (ou la molécule) est bien décrite par une fonction exponentielle simple  $n = n_0 \exp[-(r - r_0)/\lambda]$  ( $\lambda$  est à déterminer et peut être relié à  $l$ ), ce qui s'écrit aussi avec des variables réduites :  $n^* = \exp[-r^*]$ .

qu'il y a une relation universelle (qui est constatée mais non justifiée avec des arguments théoriques) qui relie  $n^*$  et l'énergie totale :  $E^* = -[1 - \ln(n^*)] n^*$ .

Nous pouvons rechercher quelles seraient les valeurs des paramètres du modèle en liaison forte en ajustant sur la courbe théorique de Rose et al. (1984).



**Figure III.1 :** Courbe d'énergie cohésive en fonction de la distance de premiers voisins pour les éléments purs et les termes croisés (lignes continues). Le minimum pour les interactions Au-Ni se trouve environ à 4.137 eV. Les courbes représentant l'équation d'état de Rose sont indiquées avec des carrés vides.



**Figure III.2 :** Notation des relaxations de surface.

L'énergie calculée selon la relation universelle s'écrit :

$$E(r) = -E_{\text{coh}}[1 + \alpha(r/r_0 - 1) + 0.05\alpha^2(r/r_0 - 1)^2] \exp[-\alpha(r/r_0 - 1)]$$

avec  $\alpha = (9 B_0 \Omega_0 / E_{\text{coh}})^{1/2}$ . En considérant les valeurs numériques du tableau III.1, on calcule  $\alpha_{\text{Au}} = 6.740$  et  $\alpha_{\text{Ni}} = 5.087$ . On peut donc comparer sur une même figure, la courbe théorique de Rose et le potentiel déduit des ajustements.

Comme on peut le voir sur la figure III.1, les deux courbes précédentes sont extrêmement proches pour l'intervalle  $[0.8 r_0, 1.4 r_0]$ . Si on change cet intervalle, les paramètres obtenus varient peu (par exemple, en ajustant les paramètres du Ni sur  $[0.9 r_0, 1.4 r_0]$  directement sur l'équation de Rose, on retrouve presque exactement les valeurs du tableau III.4).

On peut donc conclure que notre ajustement est en accord avec l'équation d'état de Rose.

Vinet et al. (1987) puis Lee et al. (1990) ont montré que cette équation pouvait permettre de prédire les propriétés thermodynamiques des solides à haute température (ils prennent les exemples de l'Au, du Cu, de NaCl et du Xe) à condition de supposer connu à une température de référence  $T_r$  :  $\alpha_0(T_r)$ ,  $\Omega_0(T_r)$ ,  $B_0(T_r)$  et  $(\partial B / \partial P)_0(T_r)$ . Les hypothèses faites par les auteurs consistent à supposer que la pression thermique est indépendante de  $\Omega$  (volume atomique) et varie linéairement avec  $T$  pour  $T \gtrsim \Theta_D$ . Un bon accord entre la théorie et l'expérience a lieu pour les isothermes à hautes températures ainsi que pour la dépendance en température de  $\alpha$ ,  $B$ ,  $\partial B / \partial P$ .

#### Constantes élastiques :

Les constantes élastiques sont calculées conformément à l'annexe 5.

	$B$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>Au</b>				
<i>Expérience</i>	1.810	2.020	1.700	0.450
<i>Simulation</i>	1.810	2.023	1.703	0.381
<b>Ni</b>				
<i>Expérience</i>	1.876	2.612	1.508	1.317
<i>Simulation</i>	1.876	2.266	1.680	0.842

Tableau III.5 : Comparaison des constantes élastiques (en  $10^{12}$  erg cm $^{-3}$ ) déduites du potentiel et des constantes élastiques expérimentales (Simmons et Wang, 1971).

Le tableau ci-dessus montre que les propriétés élastiques des métaux purs sont décrites d'une façon réaliste. L'accord pour l'Au est particulièrement bon, le cas du Ni l'est un peu moins. Je rappelle que la valeur faible de  $C_{44}$  découle du fait que les deux constantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont bien décrites et que l'on a, de part le choix du potentiel, la relation  $C_{44} \simeq 2 C' = C_{11} - C_{12}$  qui est vérifiée<sup>1</sup>. Le choix d'un potentiel de paire pour l'Au n'aurait pas été satisfaisant puisque cela impose  $C_{12} = C_{44}$  alors que ce métal est très anisotrope ( $C_{12}/C_{44} \simeq 3.78$ ). Le Ni étant moins anisotrope, un potentiel de paire donne aussi un ajustement convenable des constantes élastiques (cela a pu être vérifié avec le potentiel de Morse).

## B] Termes hétéroatomiques

Une procédure classique pour définir les potentiels interatomiques consiste à moyenner les paramètres correspondant aux métaux purs (Rafi-Tabar et Sutton, 1991; Ackland et Vitek, 1990). Il existe bien peu d'arguments pour justifier le choix d'un type de moyenne (Shiba, 1971) plutôt qu'un autre<sup>2</sup>. Pour le potentiel de l'atome entouré, une autre méthode consiste à définir un potentiel hétéroatomique qui possède les mêmes invariants que les termes homoatomiques associés (Johnson, 1989 et 1990) mais les auteurs ne donnent aucune raison physique pour que cette invariance ait lieu. Aussi, j'emploierai la première approche plus pragmatique. On vérifiera *a posteriori* qu'elle convient très bien au cas du système Au-Ni.

En moyennant les paramètres des métaux purs et en gardant la même fonctionnelle, on obtient un potentiel dont la dépendance vis-à-vis de l'environnement chimique est introduite uniquement par la sommation sur les différents types de voisins.

C'est d'une façon empirique que nous avons choisi de prendre  $r_0^{AuNi} = (r_0^{Au} + r_0^{Ni})/2$ , des moyennes arithmétiques pour p et q et géométriques pour A et  $\xi$  (plus des moyennes équivalentes pour les termes de raccord et de coupure). Ce choix va ensuite être confirmé par les bons résultats obtenus concernant les distances partielles de paires et les grandeurs énergétiques de la solution solide<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> En interactions de premiers voisins (Guillopé et Legrand, 1989), cette relation est rigoureusement vérifiée. Ici, à cause du choix des raccords et des coupures, on n'a qu'une approximation.

<sup>2</sup> Une étude systématique a été conduite par Calvin et Reed (1971-72) pour des potentiels de Mie.

<sup>3</sup> La permutation des deux types de moyennes a beaucoup de répercussions sur ces



Les valeurs des paramètres choisis seront :

Terme répulsif	$A$	$p$	$r_r$	$r_e$
"AuNi"	0.18554	10.04557	1.2	1.53358

Terme attractif	$\xi$	$q$	$r_r$	$r_e$
"AuNi"	1.81825	3.50489	1.2	1.67804

Tableau III.6 : Valeurs numériques des paramètres des parties répulsives et attractives du potentiel hétéroatomique utilisé dans ce travail.  $A$  et  $\xi$  sont en eV. Les rayons sont normalisés par rapport à  $r_0^{AuNi}$ .  $p$  et  $q$  sont sans unité.

La figure III.6 compare les courbes de variation de l'énergie en fonction de la distance interatomique. On constate que le choix des paramètres du potentiel entraîne une tendance à l'hétérocoordination locale si on calcule l'énergie du système en premiers voisins sur des sites fixes (sans relaxation de réseau), avec par exemple une technique *Monte Carlo*. Nous verrons plus tard que la tendance à la démixtion dans la solution solide est due uniquement à un effet de frustration topologique sur le réseau.

## IV QUELQUES GRANDEURS PHYSIQUES PREDITES PAR NOTRE AJUSTEMENT.

### A] GRANDEURS STATIQUES

Le potentiel que nous avons choisi nous permet de calculer un certain nombre de grandeurs physiques. On abordera dans la partie A], le problème d'une façon statique, c'est à dire sans l'intervention explicite du temps (et donc de la température). La méthode utilisée consiste à minimiser l'énergie potentielle d'un système  $S$  par rapport aux positions des atomes (voir l'annexe 4). Il faudra pour cela effectuer des expériences numériques appropriées en considérant un nombre suffisant d'atomes afin que l'influence de la périodicité imposée à la cellule soit négligeable.

La comparaison des grandeurs physiques obtenues par simulation numérique, à l'expérience et à une approche dans un modèle classique en premiers voisins permettra de juger du caractère prédictif du potentiel et de ses limites.

Enfin, la différence entre les états avant et après la relaxation nous permettra de quantifier les effets de relaxation du réseau.

---

résultats.

## A.1 Grandeurs homotomiques

### -Energie de formation de lacune :

$S$  comprend  $(N-1)$  atomes positionnés initialement sur un réseau  $\mathcal{R}$  de  $N$  sites. L'énergie de formation de lacune est définie par  $E_f^{rel} = E_S^{rel} - (N-1)E_{coh}$  où  $E_S^{rel}$  représente l'énergie du système  $S$  relaxé et  $E_{coh}$  l'énergie de cohésion.

Deux relaxations distinctes sont réalisables afin de retrouver l'énergie de formation de lacune : soit en travaillant à pression constante nulle avec un paramètre de réseau initial  $a_0 = \sqrt{2}R_0$ , soit en gardant le volume constant. Ce dernier cas implique de faire une hypothèse préalable sur le paramètre de réseau afin d'avoir, déjà dans l'état initial, le volume d'équilibre, ce que l'on ne connaît pas exactement *a priori*. Ces deux expériences correspondent à la minimisation à l'équilibre des deux potentiels thermodynamiques  $G = E + PV - TS$  : enthalpie libre (à pression constante, ce qui correspond aux conditions expérimentales) et  $F = E - TS$  : énergie libre (à volume constant). Comme le font remarquer Jacucci et Taylor (1979), la variation d'enthalpie libre à pression constante est égale, au premier ordre, à la variation d'énergie libre à volume constant :  $\Delta G_P = \Delta F_V$ . Ce qui se retrouve en considérant le développement de Taylor :

$$\begin{aligned} E_{V_0} &= E_{P_0} + \frac{\partial E_{P_0}}{\partial V} dV + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{P_0}}{\partial V^2} dV^2 + \dots \\ &= E_{P_0} + \frac{\partial E_{P_0}}{\partial V} dV + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{P_0}}{\partial a^2} da^2 + \dots \end{aligned}$$

(Les indices  $P_0$  et  $V_0$  correspondent respectivement à la pression et au volume d'équilibre).

Le terme du second ordre s'exprime en fonction du module de compressibilité qui s'écrit pour la structure fcc :  $B = \frac{4}{9a_0} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2}$  ce qui permet de corriger le calcul effectué à pression constante. Cette correction est faible (environ 0.02 eV), c'est à dire de l'ordre de grandeur des énergies de relaxation de réseau.

N.B./ On a aussi vérifié que les résultats corrigés provenant de relaxations à pression constante étaient équivalents à une relaxation à volume constant avec un paramètre de réseau initial égal à  $a_0 = \sqrt{2}R_0 \left(\frac{N-1}{N}\right)^{1/3}$ .

En ne considérant que les  $Z$  premiers voisins, on montrera par la suite que l'énergie de lacune non relaxée s'exprime au premier ordre en  $\frac{1}{Z}$  par :

$$E_f^{non\ rel} = \frac{E_{coh}}{2} \frac{p-2q}{p-q} \left(1 - \frac{p}{4Z(p-2q)}\right)$$

	Expérience	Simulation	Modèle 1 <sup>ier</sup> vois.
Au	0.94 <sup>1</sup>	0.55 (0.02)	0.60 <sup>3</sup>
Ni	1.40 <sup>2</sup>	1.37 (0.02)	1.46 <sup>3</sup>

Tableau III.7 : Energies de formation de lacunes en eV calculées pour une cellule de 4000 sites avec des relaxation à pression nulle. Le terme de correction (entre parenthèses) est ajouté à  $E_{P0}$  pour donner l'énergie de formation de lacune simulée. Valeurs expérimentales à 0K : <sup>1</sup>Siegel (1978) , <sup>2</sup>Seeger et al. (1970). Le modèle en premiers voisins correspond aux résultats de <sup>3</sup>Rosato et al. (1989).

Le tableau III.7 montre que les résultats des simulations numériques sont proches du modèle de premiers voisins. Dans le cas du Ni, l'énergie de formation de lacunes est bien reproduite par nos calculs. Pour le cas de l'or, elle est trop faible.

Tous les calculs ont été effectués à 0K, l'effet de température (terme entropique) peut être introduit (Jacucci et Tylor, 1979) grâce à la relation :

$$\Delta H_P = \Delta E_V + T(\Delta S_P - \Delta S_V) = \Delta E_V - T\alpha_P B_T \Delta \Omega_P$$

$\alpha_P = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_P$  coefficient de dilatation thermique,  $B_T = -\Omega \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \Omega^2} \right)_T$  module de compressibilité (le coefficient  $\alpha_P$  sera calculé par la suite).

La définition du module de compressibilité nous permet d'avoir accès directement au volume de formation de lacune (déterminé expérimentalement à pression constante) :

$$\Delta \Omega_V^f = -\Omega_0 \frac{\Delta P}{B_T} \quad \text{et} \quad \Omega_V^f = \Omega_0 + \Delta \Omega_V^f$$

La relaxation prévoit des valeurs (en unités atomiques) d'environ 0.71 pour l'Au et le Ni qui sont à comparer, respectivement, aux valeurs expérimentales : 0.5-0.8 et 0.78 (d'après Wollenberg, 1983).

L'apport de la relaxation est faible (en variation relative) : en formant la différence entre les valeurs initiales de l'énergie et les valeurs relaxées, on trouve, pour l'Au ou le Ni des variations d'énergies de l'ordre de 0.03 eV.

#### -Tension de surface :

$S$  possède deux surfaces libres comprenant chacune  $N_s$  atomes qui ne doivent pas intégrer compte-tenu de la portée du potentiel. La variation d'énergie  $\delta E_s$  par atome de surface est définie par :  $2N_s \delta E_s = E_S - N E_{\text{cub}}$ . Cette quantité est aussi égale à  $2\gamma_s A/f$  où

$\gamma_s$  est la tension de surface de la surface libre d'aire  $A$  et où  $f$  est un facteur géométrique correspondant au quotient de  $A$  par l'aire effective des atomes de surface (pour les surfaces fcc (100) :  $f=1.27$  et (111) :  $f=1.1$ ).

Les relaxations sont conduites à volume constant puisque l'aire  $A$  est imposée par le milieu massif. On vérifie de plus que les distances interplanaires dans la zone médiane entre les deux surfaces libres correspondent au volume : ce qui prouve que la taille de la cellule entre les surfaces est suffisante. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

	<i>Relaxation</i>	<i>Modèle 1<sup>ier</sup> voisins</i>	<i>EAM</i>	<i>Expérience</i>
<b>Au(100)</b>	593 (467)	525	790	1500
<b>Au(111)</b>	426 (388)	427	980	"
<b>Ni(100)</b>	1773 (1396)	1440	1450	2380
<b>Ni(111)</b>	1402 (1275)	1190	1730	"

Tableau III.5 : Tensions de surface (100) et (111) en  $\text{erg/cm}^2$  pour l'Au et le Ni. Relaxation à volume constant fixe et prise en compte de la compacité (les valeurs de  $\gamma_s/f$  sont entre parenthèses et ne prennent pas en compte l'aire effective des atomes mais l'aire totale). Pour comparaison : (i) résultats de *Rosato et al. (1989)* dans un modèle de liaisons fortes au second moment en 1<sup>ier</sup> voisins, (ii) résultats de *Foiles et al. (1986)* avec un potentiel de l'atome entouré, (iii) estimation, d'après *Tyson et Miller (1977)* des tensions de surface du solide à partir de la tension de surface du liquide.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques n'est pas satisfaisante. D'autres approches en potentiels de liaisons fortes (*Rosato et al., 1989*), en potentiel de type Finnis et Sinclair (*Ackland et al., 1987*) ou en potentiel de l'atome entouré (*Foiles et al., 1986*) donnent des résultats très similaires tout aussi décevants.

Plusieurs explications peuvent être avancées. Premièrement, il y a souvent confusion entre l'énergie de surface  $\gamma$  (scalaire) et la tension de surface  $\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N_i}$  (qui peut être considérée comme le tenseur plan des contraintes élastiques d'une membrane), ces deux grandeurs étant reliées par l'intermédiaire du tenseur  $\epsilon$  des déformations :  $\sigma_{ij} = \delta_{ij}\gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon_{ij}}$ . Deuxièmement, du point de vue expérimental, la grandeur mesurée correspond rarement à une surface cristallographique bien définie. Cela s'explique par le fait que la méthode du fluage nul (qui est la plus couramment utilisée) est assez délicate à mettre en œuvre (voir par exemple *Digilov et al., 1976*) : on mesure la charge critique juste

nécessaire pour empêcher un fil porté au voisinage du point de fusion (pour avoir une diffusion suffisante) de se raccourcir sous l'effet de sa *tension de surface*. Les effets de contamination et de température imposent de travailler sous des conditions bien contrôlées. Dans une revue récente des données expérimentales *Kumikov et Khokonov (1983)* trouvent des variations relatives qui vont jusqu'à un facteur 3.

Enfin, on peut se demander si un potentiel de liaisons fortes est apte à décrire correctement la cohésion de la surface. *Lambin (1981)* a montré que la contribution des électrons  $s$  (et de l'hybridation  $sp-d$ ) contribuait d'une façon importante au calcul de la tension de surface. Il faudrait donc, même pour des métaux de transition, rajouter des termes supplémentaires dans le potentiel pour tenir compte de ces contributions.

La contribution  $\delta E_i$  d'un atome  $i$  à la variation de l'énergie totale peut s'écrire en ne considérant que les premiers voisins  $Z$ , pour une variation  $\Delta Z$  et pour un déplacement atomique  $\delta R_{ij}$ :

$$\delta E_i = \frac{E_{coh}}{1 - q/p} \left[ 1 - \sqrt{\frac{1}{Z} \sum_j^{Z-\Delta Z} \exp(-2q\delta R_{ij})} + \frac{q}{p} \left( \frac{1}{Z} \sum_j^{Z-\Delta Z} \exp(-p\delta R_{ij}) - 1 \right) \right]$$

*N.B./* L'écriture de  $\delta E_i$  en fonction de  $\Delta Z$  permet de retrouver l'énergie de formation de lacune qui est égale à  $Z$  fois la variation d'énergie de chaque premier voisin lorsqu'on crée la lacune. Il suffit ensuite de faire un développement limité de cette équation en  $1/Z^2$ .

Lorsque seulement les deux atomes de surface ont des liaisons coupées, ce qui est le cas des surfaces de la structure fcc (100) et (111) (mais pas de (110)) alors l'équation précédente se simplifie :

$$\delta E_s = \frac{E_c}{1 - q/p} \left[ 1 - \sqrt{\frac{Z_s}{Z}} + \frac{q}{p} \left( \frac{Z_s}{Z} - 1 \right) \right]$$

$Z_s$  nombre de premiers voisins en surface (8 pour surface (100), 9 pour (111)).

D'une façon très générale, il existe des corrélations reliant expérimentalement  $\delta E_s$  à  $\Delta H_{vap}$  ( $\Delta H_{vap} \simeq E_{coh}$ ) qui prédisent que  $\delta E_s \simeq 0.15 E_{coh}$ . Un simple modèle de paire donne :  $\delta E_{coh} = \frac{\delta Z}{Z} E_{coh}$ , c'est à dire  $0.33 E_{coh}$  pour la surface (100) et  $0.25 E_{coh}$  pour (111). Ces valeurs sont donc beaucoup trop grandes par rapport à l'expérience.

#### -Relaxation de surface :

$\delta E_i$  peut aussi être développé au second ordre en  $\delta R_{ij}$ , le terme d'ordre zéro correspondant à l'énergie de surface telle qu'elle a été introduite auparavant. Le premier et le

second ordre s'écrivent :

$$\delta E_i^{(1,2)} = \frac{q}{Z} \frac{E_{coh}}{1-q/p} \left[ \left( \sqrt{\frac{Z}{Z_i}} - 1 \right) \sum_j \delta R_{ij} + \frac{p}{2} \left( 1 - \frac{2q}{p} \sqrt{\frac{Z}{Z_i}} \right) \sum_j \delta R_{ij}^2 + \frac{q}{2Z_i} \sqrt{\frac{Z}{Z_i}} \left( \sum_j \delta R_{ij} \right)^2 \right]$$

(pour un atome i)

Si  $u_i$  et  $u_j$  sont les déplacements des atomes i et j par rapport aux positions du réseau parfait (Lannoo et Friedel, 1991) :

$$\delta R_{ij} = (u_i - u_j) \cdot n_{ij} + \frac{1}{2R_0} \{ [(u_i - u_j)^2 - ((u_i - u_j) \cdot n_{ij})^2] \}$$

$n_{ij}$  vecteur unité de la direction i  $\rightarrow$  j du réseau parfait.

La contribution de relaxation à l'énergie totale par atome de surface prend la forme :

$$\delta E_T = \frac{E_{coh}}{1-q/p} \frac{q}{Z} (\alpha_0 d_{1,2} + \frac{\beta_0}{2} d_{1,2}^2 + \frac{\beta}{2} \sum_{i=2}^{\infty} d_{i,i+1}^2 + \gamma \sum_{i=1}^{\infty} d_{i,i+1} d_{i+1,i+2})$$

ou les  $d_{i,j}$  sont définis par la figure III.2,  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont des coefficients qui s'expriment en fonction de l'angle  $\theta$  et de  $Z$ .

En minimisant  $\delta E_T$ , Lannoo et Friedel (1991) donnent  $d_{1,2}/R_0$  et  $K$  rapport de décroissance entre deux distances  $d_{n,n+1}$  consécutives pour les valeurs canoniques  $p=3$ ,  $q=9$  :

face	100 $d_{1,2}/d_0$	K
100	-0.044	-0.12
111	-0.032	-0.10

Tableau III.9 : Résultats du modèle de Lannoo et Friedel (1991), où  $d_{1,2}/d_0$  représente le rapport de la variation de la distance par rapport à l'équilibre des plans 1 (surface) et 2. K est le rapport constant entre deux  $d_{n,n+1}$  consécutifs.

Les valeurs de  $d_{1,2}/d_0$  peuvent être directement comparées à nos relaxations grâce au tableau suivant :

face	100 $d_{1,2}/d_0$	Expérience
Au(100)	-6.0	.
Au(111)	-3.9	.
Ni(100)	-2.4	$-(3.2 \pm 0.5)^1$
Ni(111)	-1.9	$-(1.2 \pm 1.2)^2$

Tableau III.10 : Relaxations (effectuées à volume constant) du premier plan de surface par rapport à la distance de volume. Depuis quelques années seulement,

les deux méthodes expérimentales classiques (LEED et diffraction d'ions) qui mesurent les relaxations aboutissent à des résultats similaires. Il faut souligner que les écarts sont en général inférieurs à 0.1 Å ce qui correspond à des expériences très précises et à un test sévère pour les théories. Les résultats expérimentaux ont évolués avec l'affinement des techniques et le développement de l'ultra vide, ce qui explique des dispersions parfois importantes (par exemple d'après *Freukel et al. (1983)*, la structure de surface de Ni(001)-c(2x2)O se dilate de +5.2% contrairement au Ni pur qui se contracte). Valeurs expérimentales : <sup>1</sup>*Freuken et al. (1983)*, <sup>2</sup>*Denuth et al. (1975)*. Les reconstructions des surfaces d'Au sont complexes (voir chapitre I) et ne sont pas bien décrites par le seul paramètre de relaxation. Les résultats obtenus ici sont tout à fait comparables à des calculs équivalents de *Ning et al., 1988*.

Les valeurs calculées pour le Ni sont en accord avec les résultats expérimentaux. Les surfaces d'Au semblent relaxer d'avantage. Une étude complète est nécessaire pour expliquer les reconstructions de surface. Dans le cas de l'Ag(110),  $d_{12}/d_0$  est estimé à -5.7 % par une technique LEED (*Davis et Noonan, 1983*) et à -7.8 %  $\pm$  2.5 par de la diffraction ionique (*Kuk et Feldman, 1984*).

L'effet d'oscillation de  $\alpha_n = d_{n,n+1}/d_0$  par rapport à n numéro du plan (n=1 en surface) est particulièrement bien observable pour l'Au où  $\alpha_1$  est important (environ 6 %). On peut alors calculer K comme l'a fait *Allan* :

	$\alpha_n = d_{n,n+1}/d_0$	$K_n = \alpha_n/\alpha_{n+1}$
<b>Au(100)</b>		
n = 1	-0.0600	.
n = 2	+0.0144	-0.24
n = 3	-0.0030	-0.21
n = 4	+0.0007	-0.23
<b>Au(111)</b>		
n = 1	-0.0390	.
n = 2	+0.0088	-0.22
n = 3	-0.0018	-0.20
n = 4	+0.0003	-0.20

Tableau III.11 : Cas particulier de l'Au où l'oscillation de  $\alpha_n$  peut être mise en évidence.  $K_n$  est calculé comme le rapport de deux  $\alpha_n$  successifs.

On constate que  $K_n$  garde approximativement une valeur constante et le bon signe conformément à la théorie mais avec une valeur absolue deux fois plus grande. Il faut rappeler que la valeur théorique correspond au cas des métaux de transition avec les valeurs canoniques de  $p$  et  $q$ .

## A.2 Grandeurs hétéroatomiques : énergétiques et structurales.

Les grandeurs hétéroatomiques seront principalement testées sur les propriétés de la solution solide AuNi. Les constantes élastiques ont été étudiées par *Golding et al. (1967)* pour des concentrations en Ni variant de 0 à 42 %. *Renaud (1988)* a complété ces mesures et a conduit une excellente étude EXAFS qui précise les propriétés topologiques. *Mousseau et Thorpe (1992)* ont effectué des simulations dans le formalisme de l'EAM pour étudier les fonctions de distributions radiales ainsi que quelques propriétés élastiques. Les énergies de mélange sont disponibles dans les travaux de *Sellers et Maak (1966)* ou *Hultgren (1973)*. Des simulations numériques concernant la modélisation énergétique de la solution solide ont été développées récemment par *Ackland et Vitek (1990)* et *Bozzolo et al. (1992)*.

### -Energies de mélange :

Rappelons quelques définitions de thermodynamique chimique (*Mc Glashan, 1979*).

- i/ A chaque quantité extensive  $X$  d'une phase  $\mathcal{P}$  peut être associée une quantité intensive  $X_A$  de la substance A dans  $\mathcal{P}$  par la relation:

$$X_A = \frac{\partial X}{\partial n_A} \quad (\text{à } T, P, n_B \neq n_A \text{ constants})$$

- ii/ Si l'on se restreint à une solution solide binaire, la grandeur molaire associée à  $X$  est :  $X_m = (1 - x_B)X_A + x_B X_B$  avec  $x_B = n_B / (n_A + n_B)$  et la quantité molaire de mélange  $\Delta_{mél} X_m$  de l'alliage s'écrit:

$$\Delta_{mél} X_m = X_m - (1 - x_B)X_A^* - x_B X_B^* = (1 - x_B)(X_A - X_A^*) + x_B(X_B - X_B^*)$$

où  $X_{A,B}^*$  sont les quantités molaires des substances A et B pures pour une température et une pression identique à celle de  $\mathcal{S}$ .

- iii/ En considérant la quantité extensive :  $X = E$ , les définitions précédentes s'écrivent :

$$\Delta_{mél} E = E_{\mathcal{S}} - (1 - x_B)E_A^{coh} - x_B E_B^{coh} = (1 - x_B)(E_A - E_A^{coh}) + x_B(E_B - E_B^{coh})$$

La première partie de cette équation nous permet de calculer directement les énergies de mélange à dilution finie. Les grandeurs à dilution infinie sont calculées avec la seconde partie de cette équation lorsque  $x_B$  tend vers 0 ou 1 (attention car  $E_{A,B}$  correspondent aux grandeurs partielles de l'énergie conformément à i/).



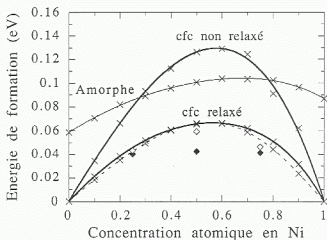


Figure III.3 : Enthalpies de mélange (eV) à 0 K de la solution solide , de l'amorphe et des composés définis (voir texte). Les croix  $\times$  correspondent aux simulations effectuées sur un réseau de 4000 sites, la ligne pointillée correspond aux valeurs déduites de Hultgren, 1973. La correction obtenue pour la solution solide équimolaire est utilisée pour ramener à 0 K les données expérimentales obtenues à 1150 K (Cela constitue bien sûr une approximation d'ordre 0 que nous considérerons comme suffisante).

Pour la solution solide (chimiquement aléatoire), la courbe non relaxée correspond à un réseau dont le paramètre est égal à la loi de Vegard. La relaxation s'effectue à pression constante (il en est de même pour les composés). Pour l'amorphe, on indique seulement l'énergie de formation (ramenée à la structure cfc pure) obtenue après relaxation à pression constante.

Les énergies de formation des trois composés de structure  $L1_0$  et  $L1_2$  sont aussi indiquées sur ce diagramme. Les symboles clairs correspondent à l'état initial avant la relaxation (paramètre de réseau conforme à la loi de Vegard) et les symboles foncés au résultat de la relaxation à pression constante.

D'une façon pratique, pour les énergies à dilution infinie, les simulations sont conduites à pression constante nulle avec un nombre de sites de 4000 atomes. Pour les énergies de mélange, la cellule de simulation avant relaxation est composée d'un alliage fcc chimiquement aléatoire et de composition donnée, le paramètre du réseau moyen est défini par la loi de Vegard. Nous avons négligé l'ordre à courte distance conformément aux travaux de Wu (1982, 1983, 1984) et Renaud (1988) qui ont montré que l'alliage est presque aléatoire en premiers voisins<sup>1</sup>. Des calculs complémentaires où l'on construit des solutions solides en imposant les valeurs des paramètres de Warren Cowley (jusqu'aux 6<sup>èmes</sup> voisins) ont montré que l'ordre local a peu d'influence sur l'énergie de formation lorsqu'on se place dans le voisinage des valeurs expérimentales.

Les enthalpies (équivalentes ici aux énergies) de mélange, obtenues après relaxation à pression constante nulle, sont reportées sur la figure III.3 et sont tout à fait conformes à la tendance à la démixion du diagramme de phase.

L'accord est quantitativement très bon puisque si l'on corrige les données à 1150 K de Hultgren *et al.* (1973) pour une concentration équimolaire, on trouve une valeur expérimentale de  $\Delta H_{mel} = 0.066 \text{ eV}$  alors que la simulation nous donne  $\Delta H_{mel} = 0.065 \text{ eV}$ . Cette correction est obtenue en intégrant les valeurs de  $\Delta C_p(T)$  qui sont disponibles pour les deux gammes de température 15 - 50 K et 298 - 1200 K pour la concentration  $x_{Ni} = 0.483$ . On utilise pour cela la relation de Kirchoff qui traduit sur un cycle thermodynamique, le principe de l'état initial et de l'état final. Si on appelle  $\Delta C_p = C_p(\text{produits}) - C_p(\text{réactifs})$  (par définition :  $C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$ ) et que l'on n'a pas de changement d'état, cette relation s'écrit :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

D'après la figure III.3, on constate que la courbe calculée possède la même forme asymétrique que le diagramme de phase. De nombreuses études ont eu pour but de retrouver les énergies de formation de Sellars et Maak (1966) obtenues par des mesures de cellule galvanique, on peut par exemple citer les travaux de Golding *et al.* (1967) et ceux plus récents de Esdaile et Mc Adam (1971).

Pour les grandeurs à dilution infinie, les résultats sont aussi très proches des valeurs

<sup>1</sup> Il existe, par contre, une faible tendance à l'homocoordination en seconds voisins.

expérimentales :

	<i>Simulation</i>	<i>Expérience</i>
<i>Au dans Ni</i>	0.389	0.285
<i>Ni dans Au</i>	0.227	0.221

Tableau III.12: Chaleur de mélange en eV obtenues par relaxation à pression constante nulle et à 0 K pour une cellule de 4000 sites. Les valeurs expérimentales obtenues pour des expériences à 1150 K proviennent de *Hultgren et al. (1973)* et ne sont pas ramenées à 0 K.

Les énergies de formation à dilution infinie sont considérées comme des données d'entrée du modèle de *Bozzolo et al. (1992)* qui décrit l'énergétique des solutions solides. Cette approche permet de retrouver les lacunes de miscibilité<sup>1</sup> de nombreux systèmes (notamment celle du système Au-Ni) en découplant la contribution chimique de la contribution élastique sur le réseau (ces deux termes étant estimés grâce à l'équation d'état de *Rose et al. (1984)*).

*Johnson (1990)* calcule aussi les lacunes de miscibilité de nombreux alliages en utilisant le potentiel de l'atome entouré. Mais il trouve une énergie de formation du système Au-Ni beaucoup trop importante (elle se trouve au niveau de notre courbe non relaxée).

Pour montrer que le phénomène de ségrégation est dicté par la frustration<sup>2</sup> topologique imposée par le réseau, on peut évaluer quelle serait la contribution chimique de l'alliage sans ce terme induit par la différence des paramètres de maille entre l'Au et le Ni.

Le potentiel interatomique dépend de la variable réduite  $r_{ij}/r_0^{AB}$  où A et B (Au ou Ni) correspondent à la nature des atomes i et j respectivement. On peut donc calculer l'énergie d'un réseau hypothétique d'alliage fcc en utilisant les paramètres des interactions Au-Au, Au-Ni et Ni-Ni qui ont été donnés dans les tableaux précédents mais en normalisant chaque distance  $r_{ij}$  par la même longueur arbitraire  $r_0$ . On applique donc des distorsions destinées à supprimer les effets de frustration qui existent dans le réseau réel. Un tel réseau ne peut pas exister dans l'espace Euclidien 3D mais il permet d'éliminer l'effet de taille introduit dans le potentiel. Nous effectuons ensuite une relaxation à pression constante pour des fichiers correspondant à différentes compositions de la solution solide.

<sup>1</sup> Les tangentes à ces courbes qui correspondent aux dilutions infinies sont des données d'entrée du calcul, ce qui appauvrit quelque peu les qualités prédictives d'un tel modèle.

<sup>2</sup> On rencontrera parfois des frustrations d'origine chimiques ou magnétiques, par exemple avec le cas d'un modèle de spin antiferromagnétique sur un réseau triangulaire.

Il existe encore une relaxation qui est due au seul effet chimique puisque l'environnement de chaque atome n'est en principe pas centrosymétrique. L'énergie de formation ainsi calculée possède cette fois-ci un signe négatif qui dénote une tendance à l'hétérocoordination. On retrouve donc la tendance à l'ordre qui résulte des profondeurs de potentiel montrées sur la figure III.1 (et bien sûr de la moyenne effectuée).

La tendance à la ségrégation dans la solution solide  $Au_{1-x}Ni_x$  simulée est donc due à la frustration sur le réseau induite par l'effet de taille qui prend le dessus sur la tendance à l'hétérocoordination due à la contribution chimique.

Nous avons aussi construit par relaxation numérique une structure amorphe. L'état initial correspond à un réseau dense, aléatoire chimiquement, de 4000 atomes (avec la concentration atomique  $x$  en Ni) avec trois distances d'exclusion  $r_0^{AB}$ . Conformément à l'expérience, la structure amorphe est moins stable que la solution solide fcc. L'énergie de formation montrée sur la figure III.1, calculée par rapport aux constituants purs (amorphes ou fcc), est divisée d'un facteur 2 par rapport au réseau fcc. Ce qui s'explique en considérant que l'on a un effet de frustration plus faible sur le réseau amorphe que sur le réseau fcc.

Enfin, les énergies de formation des composés  $AuNi$  ( $L1_0$ ),  $Au_3Ni$  et  $AuNi_3$  ( $L1_2$ ) sont aussi reportées sur la figure III.3. L'approximation du second moment n'est pas suffisante pour tenir compte des effets d'ordre, mais il est intéressant de remarquer que l'on obtient des composés légèrement plus stables que la solution solide désordonnée. Nous reviendrons plus en détail sur le calcul des énergies de formation des composés dans le chapitre IV, on verra aussi que des auteurs ont observé la formation de ces composés par recuit de la solution solide désordonnée.

#### Ecart à la loi de Végard :

La loi de Végard prévoit que le rayon atomique moyen dans un alliage est la moyenne pondérée des rayons atomiques des éléments constituants. En fait, l'addition d'atomes A dans la structure B produit des déplacements par rapport aux nœuds du réseau moyen. La technique classique de diffraction des rayons X détermine seulement la distance interatomique moyenne. Les distances partielles (et leurs distributions) peuvent être obtenues au moyen de l'EXAFS. Une théorie de milieu continu (Friedel, 1954) montre que si  $(R_B - R_A)(B_B - B_A)$  est inférieur à 0 alors le paramètre moyen du réseau est supérieur à celui prédit par la loi de Végard. Ce modèle simplifié (basé sur l'approche d'Eshelby, 1956) fournit ici les bonnes tendances. D'une façon plus quantitative, les résultats obtenus sont similaires à une théorie en modèle de paires qui tient compte de la nature discontinue du réseau et des constantes élastiques (Froyen et Herring, 1981). Renaud (1988) montre que ses résultats expérimentaux sont bien pris en compte par ce modèle pour de faibles

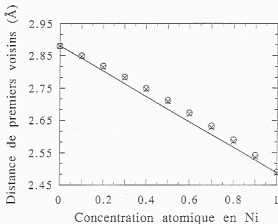


Figure III.4 : Evolution de la distance de premiers voisins ( $\text{\AA}$ ) en fonction de la concentration en Ni dans la solution solide. Les croix  $\times$  représentent les résultats de la simulation pour une solution solide aléatoire composée de 4000 sites. Les cercles  $\circ$  reprennent les résultats expérimentaux de Renaud (1988).

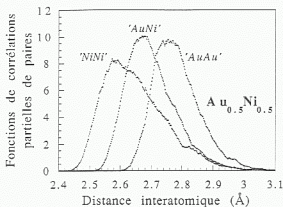


Figure III.5 : Exemple de fonction de corrélation partielle de paires de distances de premiers voisins ( $\text{\AA}$ ) pour une concentration équiatomique de la solution solide. Les petites fluctuations résultent de l'échantillonnage du calcul et de la configuration initiale de 4000 atomes.

dilutions (où les hypothèses de linéarité sont bien vérifiées).

La figure III.4 compare les résultats de la relaxation aux valeurs expérimentales<sup>1</sup>. L'écart par rapport à la loi de Végard a le bon signe<sup>2</sup> et le bon ordre de grandeur. On retrouve les mesures expérimentales de Renaud et al. (1988) qui furent interprétées grâce à des simulations numériques effectuées avec un potentiel de paire qui prenait mal en compte les interactions chimiques (potentiel de Morse). Le système Au-Ag (Pearson, 1967 retrouvé par Bozzolo, 1992) illustre bien l'importance du terme chimique puisque une contraction par rapport à la loi de Végard (cas opposé à celui du système Au-Ni) est due à une énergie chimique attractive dominant une énergie élastique faible (petit désaccord paramétrique). Les écarts par rapport à la loi de Végard pour des dilutions "infinies" sont également bien reproduits comme le montre le tableau suivant :

$da/dx$	Simulation	Expérience
$x \rightarrow 0$	-0.42	-0.4
$x \rightarrow 1$	-0.79	-0.8

Tableau III.13 : Comparaison de la limite à dilution "infinie" de la dérivée du paramètre de réseau  $a$  en fonction de la concentration en Ni. Les valeurs numériques sont en Å, les résultats provenant de la simulation numérique sont obtenus pour des conditions opératoires habituelles et les résultats expérimentaux sont ceux de Renaud (1988).

#### Distributions partielles de distances de premiers voisins :

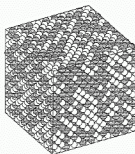
La fonction de distributions radiale partielle de distance  $g_{AB}(r)$  de l'espèce B autour d'un atome de nature A est définie par :  $4\pi\rho_B r^2 g_{AB}(r) dr = dN$  où  $dN$  est le nombre d'atomes appartenant à la pellicule sphérique contenue entre  $r$  et  $r+dr$  avec la densité  $\rho_B$  et centrée sur un atome A. Un exemple de fonctions de corrélation partielle de paire est donné sur la figure III.5.

Il est possible d'obtenir les distances partielles moyennes en premiers voisins  $\bar{R}_{Au-Au}$ ,  $\bar{R}_{Au-Ni}$ ,  $\bar{R}_{Ni-Ni}$  (Renaud, 1988 et plus récemment Mousseau et Thorpe, 1991).<sup>2</sup>

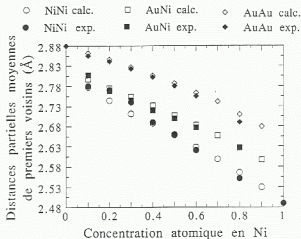
<sup>1</sup> Une distance moyenne en premiers voisins dans l'alliage  $r = a/\sqrt{2}$  où  $a$  est le paramètre moyen est définie directement à partir de la grandeur de la boîte.

<sup>2</sup> Mousseau et Thorpe (1992) trouvent avec un modèle de force centrale, un écart de signe opposé.

<sup>2</sup> Pour déterminer avec précision cette grandeur, on cherche le premier palier de la courbe représentative de la fonction  $\int_0^x r^3 g_{AB}(r) dr / \int_0^\infty r^3 g_{AB}(r) dr$ .



Une cellule de simulation de 4000 atomes.



**Figure III.6 :** Distances partielles de paires de premiers voisins (Å). Les symboles clairs correspondent aux simulations numériques obtenues avec une cellule de 4000 sites. Les symboles foncés correspondent aux valeurs expérimentales obtenues par EXAFS de G. Renaud, 1988. Les barres d'erreurs ne sont pas représentées mais correspondent approximativement à  $\pm 0.01$  Å pour les paires Ni-Ni,  $\pm 0.008$  Å pour Au-Ni et  $\pm 0.005$  Å pour Au-Au.

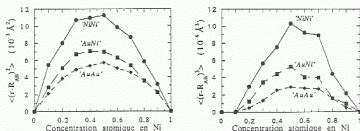


Figure III-7 : Variations en fonction de la composition en Ni des moments d'ordre 2 et 3 des fonctions de corrélation de paires pour une simulation numérique effectuée avec 4000 sites. Cela est à comparer aux résultats expérimentaux de Renaud (1988) dont on rappelle les caractéristiques :

Les deux moments d'ordre 2 et 3 ont grossièrement une variation parabolique en fonction de la concentration atomique en Ni pour toutes les paires considérées. Il faut rappeler que ces grandeurs sont très petites et très difficiles à mesurer (l'auteur ne donne pas de barres d'erreurs). Néanmoins, on peut considérer que le maximum de toutes les courbes se produit au voisinage de la concentration équiolaire et a pour valeur approximative :

$$m_2 = \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle : \text{NiNi} : 13, \text{AuNi} : 8, \text{AuAu} : 3 \text{ (} 10^{-3} \text{ \AA}^2 \text{)}$$

$$m_3 = \langle (r - \langle r \rangle)^3 \rangle : \text{NiNi} : 12, \text{AuNi} : 5, \text{AuAu} : 2 \text{ (} 10^{-4} \text{ \AA}^3 \text{)}$$



Les distances ont été mesurées par *Renaud (1988)* et peuvent être directement comparées à nos résultats (voir la figure III.6).

On constate que l'accord est excellent, c'est à dire compris dans les incertitudes expérimentales (données en légende de figure). Il faut remarquer que ce système est le seul (à ma connaissance) où ce type de données est disponible. Une des caractéristiques importantes de cette courbe est que  $R_{Au-Ni}$  est toujours plus proche de  $R_{Ni-Ni}$  que de  $R_{Au-Au}$ .

La dissymétrie des fonctions de corrélation de paires (voir la figure III.5) peut aussi être analysée en terme de moments et comparée aux résultats expérimentaux.

Les tendances expérimentales sont retrouvées grâce à nos simulations (voir la figure III.7) : la largeur (mesurée par le moment d'ordre 2) et l'asymétrie (moment d'ordre 3) évoluent de la même façon et ce sont les paires Ni-Ni qui sont les plus déplacées (et de la façon la plus dissymétrique) par rapport à leurs positions d'équilibre puis ce sont les paires Au-Ni et enfin les paires Au-Au.

A partir de ces courbes, on peut conclure que les atomes de Ni peuvent plus facilement ajuster la frustration topologique de réseau que les atomes d'Au. Le coût énergétique est en effet plus important pour une contraction que pour une dilatation si on se rapporte à l'anharmonicité des interactions décrites sur la figure III.1.

#### -Etude des sites interstitiels :

Une approche nouvelle de la solution solide consiste à étudier les sites interstitiels de la solution solide.

Les 3N sites interstitiels (2N tétraédriques et N octaédriques) sont connus d'une façon exacte dans le réseau parfait. Pour la structure distordue, deux types d'analyses peuvent être conduites. La première utilise les polyèdres de Voronoï<sup>1</sup> (*Frust, 1982*) qui ne prennent en compte que la position des sites atomiques et la seconde utilise la notion de plans radicaux (*Gellatly et Finney, 1982*) qui permet d'introduire la notion de différence de taille (on a besoin de deux rayons atomiques qui peuvent être pris égaux, par exemple, aux valeurs reportées sur la Figure III.6). Ces deux constructions définissent une partition de tout l'espace et on peut leur associer un réseau de tétraèdres (le réseau de Delaunay pour la construction de Voronoï).

Les deux approches précédentes conduisent aux mêmes conclusions, à savoir :

- ⊙ Les sites tétraédriques initiaux sont encore présents dans l'état relaxé (les deux listes d'atomes définissant les sites tétraédriques initiaux et relaxés sont identiques).
- ⊙ Chaque site octaédrique est transformé en un octaèdre déformé qui peut être décomposé en 4 ou parfois en 5 tétraèdres.

<sup>1</sup> Frank (1992) donne toutes les définitions nécessaires pour les réseaux fcc et bcc.

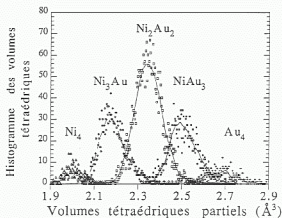


Figure III.8 : Histogramme des volumes tétraédriques pour  $x = 0.5$  décomposé en volumes partiels. Les lignes correspondent à un lissage pondéré des données.

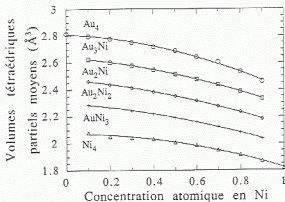


Figure III.9 : Volume moyen pour les différents types de sites tétraédriques.

L'histogramme des volumes des sites tétraédriques (voir la figure III.8) peut être décomposé en distributions partielles des volumes  $V_{Au_{4-i}Ni_i}$  ( $i = 0...4$ ) qui correspondent aux 5 arrangements chimiques :  $Au_4$ ,  $Au_3Ni$ ,  $Au_2Ni_2$ ,  $AuNi_3$  et  $Ni_4$  (une analyse des sites octaédriques est aussi possible mais le nombre des combinaisons est plus important). La position moyenne des 5 pics est représentée sur la figure III.9. Elle est différente de la prédiction du modèle analytique simple :

$$V_0^{Au_4} = \frac{a^3}{6\sqrt{2}}, V_0^{Au_3Ni} = \frac{a^3}{4}\sqrt{c^2/3 - a^2/9}, V_0^{Au_2Ni_2} = \frac{ab}{8}\sqrt{c^2 - (a^2 + b^2)/4}$$

qui ne considère que les distances en premier voisin :  $a = \bar{R}_{AA}$ ,  $b = \bar{R}_{BB}$  et  $c = \bar{R}_{AB}$ . Cet écart est dû aux corrélations qui existent entre les longueurs des paires atomiques et les types de tétraèdres. Cette corrélation est plus faible dans le cas de la structure amorphe (voir Lançon et al., 1985). L'expression analytique précédente ne donne le volume correct que lorsque l'effet de matrice est très faible, c'est à dire lorsque les tétraèdres que l'on considère sont majoritaires : au voisinage de  $x = 0$  ( $x = 1$ ) pour  $V_0^{Au_4}$  ( $V_0^{Ni_4}$ ), de  $x = 1/4$  ( $x = 3/4$ ) pour  $V_0^{Au_3Ni}$  ( $V_0^{AuNi_3}$ ) et de  $x = 1/2$  pour  $V_0^{Au_2Ni_2}$ .

La levée de dégénérescence des volumes des sites tétraédriques a probablement des incidences sur les propriétés de diffusion de la solution solide. Notamment, Renaud (1988) constate que les lacunes sont très ralenties dans la solution solide par rapport au cas de l'Au pur, alors que leur formation est aisée. Ce phénomène pourrait être attribué aux fortes distorsions du réseau cristallin.

#### Propriétés élastiques :

Les constantes élastiques seront calculées conformément à l'annexe 5<sup>1</sup>. Les figures III.10, III.11 et III.12 peuvent être comparées aux mesures de Golding et al. (1967) (obtenues pour  $x < 0.43$ ) et aux résultats de Renaud et al. (1988).

Les deux types d'échantillons n'ont pas le même état métallurgique : les échantillons de Golding sont directement trempés depuis le domaine de miscibilité complète et les échantillons de Renaud possèdent l'ordre à courte distance de la lacune de miscibilité obtenu après un recuit à 520 K.

Pour ces expériences, on constate que les constantes élastiques ont toujours le même signe de déviation par rapport à une interpolation linéaire :

$c_{11}$ ,  $c_{44}$  et  $c'$  sont adoucies par l'effet de solution solide alors que  $c_{12}$  est augmenté. Dans

<sup>1</sup> Pour estimer les barres d'erreur, on a calculé pour  $x = 0.5$  la constante élastique  $c'$  et le module de compressibilité  $B$  pour 5 configurations initiales et 5 déformations s'étendant de 0.05% à 0.5% (une valeur classique étant environ 0.1%). Cela donne un pourcentage relatif d'erreur maximum de 2% qui est utilisé sur les représentations graphiques.

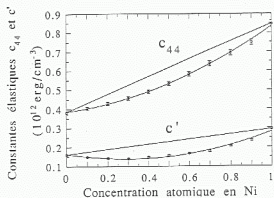


Figure III.10 : Constante élastique  $c_{44}$  et  $c'$  en  $10^{12}$  erg cm $^{-3}$  calculées conformément à l'annexe 4.

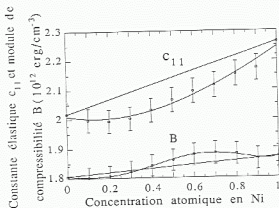


Figure III.11 : Constantes élastiques  $c_{11}$  et module de compressibilité  $B$  en  $10^{12}$  erg cm $^{-3}$ . Voir le texte pour les barres d'erreurs et l'annexe 4 pour la méthode utilisée.

ce dernier cas, la simulation prévoit un maximum pour  $x \simeq 0.65$ .

Le comportement du module élastique est plus complexe avec au début un adoucissement suivi d'une augmentation mais cet effet demeure faible.

La température de Debye peut être calculée à partir du module de compressibilité (voir Moruzzi *et al.*, 1988) ce qui permet d'estimer l'énergie libre de vibration et de calculer la lacune de miscibilité, en tenant compte de l'entropie de configuration et de l'énergie de désordre. Le calcul complet fera l'objet du prochain chapitre.

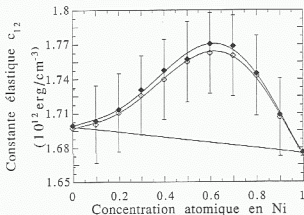


Figure III.12 : Constante élastique  $c_{12}$  ( $10^{12} \text{ erg cm}^{-3}$ ) calculée à partir de la relation  $c_{12} = (3B - c_{11})/2$  (symboles noirs) et à partir de  $c_{12} = c_{11} - 2c'$  (symboles vides) avec les données des figures IV.10 et IV.11. Voir le texte pour les barres d'erreurs.

## B) GRANDEURS DYNAMIQUES

### B.1 Généralités

#### -Introduction concernant la méthode utilisée :

Après avoir étudié les structures d'équilibre à 0 K, il faut de se demander quelles sont les conséquences des effets thermiques. La force interatomique dépend de la température par l'intermédiaire de l'anharmonicité et l'équilibre résulte du fait que la moyenne temporelle sur chaque atome (prenant en compte les vibrations) est nulle.

Les approches classiques consistent à utiliser des simulations de dynamique moléculaire ou de Monte Carlo afin d'explorer l'espace des phases du système et d'en déduire les moyennes des positions atomiques et des grandeurs thermodynamiques. Les atomes sont supposés interagir avec le potentiel obtenu à 0 K (voir par exemple *Foiles, 1985*). La température intervient simplement dans les simulations par un terme d'énergie cinétique classique (pour la dynamique moléculaire) ou par le critère d'acceptance d'une configuration (dans la chaîne de Markov des simulations Monte Carlo). Souvent (et ce sera notre cas) la même fonction est supposée décrire les interactions pour toutes les températures, aussi bien dans le solide que dans le liquide.

Dans une autre méthode (*Sutton, 1989*), l'énergie libre d'Helmholtz du système pour une configuration atomique donnée (qui correspond à une moyenne thermique) et le potentiel interatomique sont écrits sous une forme harmonique. L'énergie libre d'un atome  $i$  du système s'exprime dans cette approximation par :

$$F_i = E_{pot}^i + kT \int_0^\infty n_i(\omega) \ln[2 \sinh(\hbar\omega/(2kT))] d\omega$$

où  $E_{pot}^i$  est l'énergie potentielle,  $n_i$  est la densité d'états des phonons et  $\omega$  la fréquence angulaire.

L'énergie libre totale est ensuite minimisée à une température donnée en changeant le volume du système et les positions atomiques réduites. Cette procédure est appelée approximation quasiharmonique pour la distinguer de l'approximation harmonique où l'énergie libre vibrationnelle de réseau est calculée pour des positions fixes des atomes qui correspondent à une température nulle. Un code de relaxation numérique est donc suffisant pour mener à bien cette méthode, c'est ce qui a été fait par *Harding (1985)* pour étudier les coefficients d'expansion thermique.

L'anharmonicité du potentiel n'a pas été explicitement introduite dans l'ajustement initial et il faut tester si le potentiel est réaliste pour des températures non nulles, c'est à dire si l'effet de température sur les fréquences de vibration est correct.

L'approximation quasilharmonique n'introduit pas tous les effets d'anharmonicité étant donné que l'énergie associée aux vibrations thermiques n'est développée qu'au second ordre par rapport aux déplacements des positions atomiques (l'équilibre est choisi comme référence). La dynamique moléculaire dans l'ensemble NPT (nombre de particules, pression et température constants) est donc préférable de ce point de vue. C'est cette technique qui a été utilisée ici.

#### —Conditions opératoires des simulations de dynamique moléculaire :

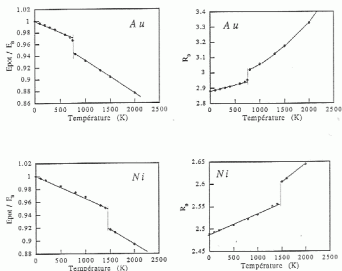
Dans nos simulations NPT, le volume du système peut varier en changeant simultanément les positions des faces de la cellule cubique (contrairement à la relaxation numérique où les faces ont des mouvements complètement dissociés). Des conditions périodiques (du type Born von Karman) sont appliquées le long des trois axes. Des précisions concernant les différentes méthodes de dynamique moléculaire et leurs applications peuvent être obtenues dans des livres récents tels que celui édité par Meyer et Pontikis (1990). Le programme utilisé est issu du travail de F. Lançon (1984), il a ensuite été modifié pour introduire le potentiel de liaison forte dans l'approximation du second moment par Moreau (1990) puis par Lechevallier et Moreau (1990) pour améliorer l'algorithme et la vectorisation. On se reportera à l'annexe 4 pour avoir plus de détails techniques.

On suit, au cours du temps, l'évolution des trajectoires de 864 particules en interaction. Ce nombre est suffisant pour décrire une assemblée monoatomique : il est même largement supérieur à ce que la plupart des auteurs utilisent dans la littérature. Nous verrons plus tard que la taille du système a une influence sur le calcul du déplacement quadratique moyen des atomes.

Les conditions initiales consistent à placer les atomes sur un réseau idéal à 0 K et à leur communiquer une distribution de vitesse aléatoire dont la distribution est gaussienne, dont la moyenne est nulle et dont l'énergie cinétique associée correspond à la température.

Les molécules doivent pouvoir vibrer longtemps par rapport à la fréquence maximale de vibration des phonons, c'est à dire  $\nu_{max}^{Au} = 4.67 \cdot 10^{12}$  Hz (Lynn et al., 1973) et  $\nu_{max}^{Ni} = 8.60 \cdot 10^{12}$  Hz (Birgeneau et al., 1964).

Le pas variable d'intégration est optimisé automatiquement. L'étude de l'évolution temporelle de l'énergie, du volume (de la pression et de la température) du système, nous permet de contrôler que l'on a bien atteint un état d'équilibre et que le temps accordé à la simulation est suffisant. Ce contrôle se fait directement sur les représentations graphiques correspondantes.



**Figure III.13 :** Variation de l'énergie potentielle du système et du paramètre de réseau en fonction de la température, pour l'Au (en haut) et le Ni (en bas).



## B.2 Grandeurs homoatomiques

A partir des courbes présentées dans la figure III.13, on peut extraire toutes les grandeurs appartenant au tableau suivant :

	Au		Ni	
	<i>Exp.</i>	<i>DM</i>	<i>Exp.</i>	<i>DM</i>
$\alpha_s$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	14.1	23.3	13.3	15.7
$T_f$ (K)	1336	$\sim 750$	1728	$\sim 1450$
$\Delta V_m$ (%)	5.1 – 5.5	6.6	4.5 – 6.3	5.1
$\Delta H$ (kJ mol $^{-1}$ )	12.8	8.7	17.2	12.5
$C_p^s$ (J mol $^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	23.7	12.5	17.0	12.7
$C_p^l$ (J mol $^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	29.3	20.2	38.5	19.4

Tableau III.14 :  $\alpha_s$  coefficient d'expansion thermique linéaire du solide.

( $\Delta R/R = \alpha_s (T - T_r)$  où  $T_r$  est une température de référence, ici 0 K) (Brandes, 1983),  $\Delta V_m$  changement de volume lors de la fusion (Brandes, 1983 Iida et Guthier, 1988). Toutes les autres grandeurs expérimentales sont extraites de Brandes, 1983.  $\Delta H$  enthalpie de fusion,  $T_f$  température de fusion,  $C_p^s$  chaleur spécifique du solide à basse température (0 à 200 K),  $C_p^l$  chaleur spécifique du liquide au dessus du point de fusion calculé.

La comparaison entre les données expérimentales et simulées montre que le plus grand désaccord concerne la température de fusion. Avec notre potentiel, la température prédite est trop faible (de 44 % pour l'Au et 16 % pour le Ni). Cela est contraire aux résultats obtenus avec des potentiels EAM (Hollender, 1990) qui trouvent en général une température calculée plus grande que la température expérimentale. D'une façon plus générale si l'on considère les valeurs des énergies de cohésion ( $E_{coh}^{Au} = 3.78 \text{ eV}$ ,  $E_{coh}^{Ni} = 4.44 \text{ eV}$ ), on comprend mal pourquoi la température de l'Au est aussi basse.

L'étude des fonctions de corrélation de paires à différentes températures (voir la figure III.5 correspondant au cas statique) permet néanmoins de constater que du fait de l'agitation thermique, le pic des seconds voisins de l'Au chevauche la coupure. C'est à dire qu'un certain nombre de liaisons, responsables de la cohésion cristalline ne sont plus prises en compte au cours de l'augmentation de température. Cela est surtout dû à un effet d'élargissement thermique de vibration et dans une moindre proportion au déplacement des pics dû à la dilatation de réseau.

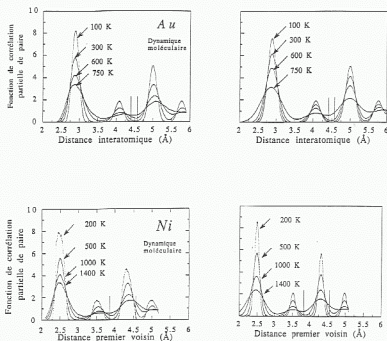


Figure III.14 : Fonctions de corrélations partielles de paires pour l'Au et le Ni à différentes températures. A gauche, les résultats de dynamique moléculaire et à droite, les fonctions reconstruites correspondantes (Voir texte).

Ce comportement est surtout observé dans le cas de l'Au qui a une coupure plus courte que celle du Ni (voir figure III.14). Mais sur de telles représentations graphiques, il est a priori difficile de distinguer la cause de l'effet puisque l'on analyse uniquement le résultat final de la dynamique.

Le problème peut être clarifié en construisant des réseaux ayant comme paramètre celui obtenu par extrapolation à haute température des calculs effectués à basse température (par exemple de 0 à 200 K) et en calculant leurs fonctions de corrélations de distribution de paires. L'effet d'élargissement thermique est introduit à cette occasion. Les courbes obtenues, représentées sur la figure III.14, confirment l'hypothèse faite auparavant : du fait de la coupure du potentiel, la contribution des seconds voisins n'est pas entièrement prise en compte lorsque la température augmente et qu'elle se rapproche du point de fusion. Cet effet peut être diminué en augmentant la portée du potentiel.

On constate néanmoins que l'on obtient des valeurs réalistes en particulier pour les variations de volume lors de la fusion. L'expansion thermique du Ni est bien reproduite, celle de l'Au l'est moins bien. Les potentiels de type *Finnis et Sinclair* proposés dans la littérature sont mauvais de ce point de vue puisqu'ils prévoient des valeurs très petites voire même négatives (*Marchese et al., 1988*).

Une autre grandeur intéressante qui peut être déduite de la simulation, est le déplacement quadratique moyen. Le critère empirique de *Lindemann* stipule que la fusion a lieu lorsque le déplacement quadratique moyen est supérieur à une certaine fraction du carré de la distance interatomique :

$$\langle (R(t) - \langle R \rangle)^2 \rangle / R_0^2 = 4 \delta^2$$

(la moyenne est temporelle et s'applique sur tous les atomes du réseau)

où  $\delta$  est de l'ordre de 0.1 et dépend de la structure :  $\delta_{hcp} < \delta_{fcc} < \delta_{bcc}$  (*Shapiro, 1970* et *Cho, 1982*).

Les résultats sont les suivants :

- pour la température de fusion calculée :  $\delta_{Au} = 0.080$  et  $\delta_{Ni} = 0.088$
- pour la température correspondant au point de fusion réel (extrapolation de la courbe précédente) :  $\delta_{Au} = 0.109$  et  $\delta_{Ni} = 0.097$ .

D'après *Rosato et al. (1989)* et *Willaime (1991)*, l'effet de taille finie de la cellule de simulation se traduit par :

$$\frac{\langle R^2 \rangle(\infty) - \langle R^2 \rangle(N)}{\langle R^2 \rangle(\infty)} = \frac{1}{N^{1/3}}$$

Si bien qu'avec 864 atomes dans la cellule cubique, les valeurs sont sous-estimées de l'ordre de 10.5 %.

Les mesures du facteur de *Lindemann* sont rares (*Martin et O'Connor, 1977*) et on ne peut pas comparer ces résultats aux expériences.

### B.3 Grandeurs hétéroatomiques

Compte tenu des résultats précédents (concernant notamment les points de fusion), il faut se cantonner aux phénomènes ayant lieu à basse température. Les coefficients d'expansion thermique pour les alliages riches en Au peuvent être comparés à l'expérience (*Golding et al., 1967*).

La technique de dynamique moléculaire pourrait, dans le principe, permettre de calculer complètement le diagramme de phase mais cela est irréalisable compte tenu du temps que cela nécessiterait (la taille de la boîte doit être grande pour que les effets d'interface n'aient pas une influence trop importante). Le problème de la détermination de la lacune de miscibilité sera abordé d'une façon complètement différente dans le chapitre suivant.

## V Propriétés statiques (à 0 K) des multicouches métalliques

### A) Stabilité des structures de films minces et de multicouches.

#### - 1 - Introduction

Les techniques de dynamique moléculaire, de relaxation numérique et de simulation Monte Carlo sont couramment utilisées en science des matériaux pour prévoir et comparer la stabilité des arrangements atomiques. L'influence de l'effet de taille sur les orientations et les types de croissances a souvent été étudiée par ces techniques de simulation (voir *Luedke et Landman, 1991* et *Bolding et Carter, 1992*).

Dans le cas du système Au-Ni, *Nandedkar et al. (1991)* ont étudié avec un potentiel de *Lennard-Jones* et une méthode de relaxation numérique, la formation de dislocations d'interface dans le cas d'un dépôt d'Au sur du Ni (bicristal).

Pour une orientation (111) du substrat, les auteurs obtiennent des dislocations de type  $a/2$  [110] (111) ( $60^\circ$ ) avec des vecteurs de *Burger* qui sont alternativement  $a/2$  [011] et  $a/2$  [101] pour annuler leurs caractères vis.

Pour une orientation (001) de l'Au et du Ni, les dislocations sont du type coin :  $a/2$  [110] (001).

Des calculs similaires peuvent être effectués avec notre potentiel. Il faudrait particulièrement s'intéresser à l'influence du choix des conditions périodiques et des épaisseurs relatives des matériaux. Ces paramètres ne sont pas discutés dans l'article original et semblent pourtant très importants.

La méthode de relaxation numérique impose de définir une géométrie puis de la faire évoluer en minimisant son énergie (Rouvière, 1989). Il faut donc essayer plusieurs configurations initiales pour comprendre l'influence de la structure sur les propriétés physiques.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les stabilités de dépôts sur des substrats (001) et d'empilements multicouches incohérents (111).

## - 2 - Dissymétrie des interfaces : dépôts de Ni sur Au(001) et d'Au sur Ni(001)

La croissance épitaxiale du Ni sur l'Au (001) a été étudiée par Luedke et Landman (1991) par une méthode de dynamique moléculaire en utilisant le potentiel de l'atome entouré<sup>1</sup>. Ils trouvent que la croissance du Ni sur l'Au, à la température ambiante, a lieu d'une façon pseudomorphe et avec une interdiffusion. Ces calculs sont donc tout à fait conformes à nos expériences.

Les auteurs prévoient une croissance tridimensionnelle dès le début du dépôt alors que nous avons déterminé par spectrométrie Auger une croissance de type Stransky-Krastanov (bidimensionnelle sur deux couches puis tridimensionnelle). Ce comportement dépend en détail de l'ajustement du potentiel et de la portée des interactions.

Ils n'ont pas pu accéder la transition Ni(001)  $\rightarrow$  Ni(110) car les calculs auraient été beaucoup trop longs : un mélange de phase (001) et (110) apparaît clairement en diffraction X de surface pour des épaisseurs d'environ 50 Å et il aurait fallu considérer un nombre important d'atomes.

Le dépôt d'Au sur le Ni(001) s'effectue selon le mode Stransky-Krastanov : le second plan commence à se former lorsque le premier est terminé, la croissance ultérieure se produisant par nucléation et croissance d'îlots tridimensionnels. L'orientation de la couche de Ni est (111), elle est donc incommensurable avec le substrat.

La dissymétrie du comportement de la croissance peut s'expliquer par des considérations s'appuyant sur les courbes d'énergie cohésive. On a vu qu'il était plus facile de dilater le Ni que de comprimer l'Au. Si l'on suppose que le substrat reste fixe, et que le dépôt conserve des degrés de liberté, il sera plus facile au Ni d'adopter la structure de l'Au qu'à l'Au d'adopter celle du Ni.

La dissymétrie des interfaces peut aussi se manifester dans le processus de diffusion. On peut tout d'abord chercher si, dans le cas d'une multicouche Au/Ni à 0K, les contraintes favorisent le mélange par rapport à la séparation de phase. C'est à dire si, l'énergie du

<sup>1</sup> Cette article ne cite aucune référence expérimentale, il a été effectué en même temps que nos expériences.

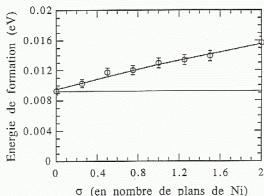


Figure III.15 : Energie de formation (eV par atome) d'une multicouche infinie constituée par une alternance de 5 plans de Ni et de 25 plans d'Au pour différents profils de diffusion définis par  $\sigma$  (voir texte). Les barres d'erreurs proviennent essentiellement des tirages aléatoires de la nature chimique des atomes de concentration  $c(n)$  dans le plan  $n$ .

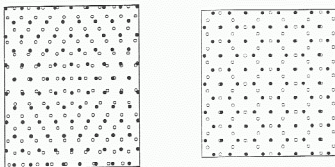


Figure III.16 : Relations d'épitaxies aux interfaces pour les deux réseaux incohérents idéaux décrits dans le texte.

système est plus faible lorsqu'il y a un mélange à l'interface ou lorsque l'interface reste plane.

Un premier élément de réponse est donné sur la figure III.15. Nous avons choisi d'étudier une multicouche "pseudomorphe" (001) de 5 plans de Ni et de 25 plans d'Au (la concentration initiale sera définie par une fonction créneau). Les conditions de périodicité entraînent que cette couche est "infinie".

Le mélange est supposée gouverné par la loi de Fick. Le profil d'équilibre<sup>1</sup> étant donné par :

$$c(n) = \frac{c_0}{2} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{n-z}{2\sigma} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{n+z}{2\sigma} \right) \right)$$

où :  $c(n)$  est la concentration dans le plan  $n$  (parallèle à l'interface),  $c_0$  est une concentration initiale (ici  $c_0 = 1$ ),  $z$  est la position du milieu de la couche de Ni ( $z = 2.5$ ),  $\sigma$  définit la distance de diffusion. On construit donc une série de structures, pour différents  $\sigma$ , ayant des concentrations planaires  $c(n)$  (les atomes étant placés aléatoirement dans ces plans). Ces structures sont ensuite relaxées à pression constante.

L'évolution de l'énergie de formation (définition identique à celle utilisée dans le cas de l'étude de la solution solide) est indiquée sur la figure III.15.

- La valeur de l'ordonnée à l'origine indique que la multicouche est plus stable que la solution solide de même composition (l'ordonnée nulle correspond à des constituants qui n'interagissent pas et qui ont les énergies de cohésion des métaux purs).

- L'augmentation de l'énergie de formation avec la distance de diffusion  $\sigma$  montre qu'à 0 K, et pour ces états de contraintes<sup>2</sup>, l'interdiffusion est énergétiquement défavorable. Cette courbe est quasiment linéaire pour l'intervalle de  $\sigma$  que l'on a choisi, mais elle possède une asymptote qui est donnée par l'énergie de formation de la solution solide désordonnée.

Une étude complète pour différentes compositions moyennes et pour différentes épaisseurs relatives permettrait de comprendre l'influence des états de contraintes dans les couches sur les stabilités relatives des réseaux.

### - 3 - Multicouches Au(111)/Ni(111)

#### a) Existence de deux orientations possibles de l'épitaxie cube sur cube.

Les rayons du Ni et de l'Au sont dans un rapport proche de 6/7 et de  $\sqrt{3}/2$  (à respectivement 0.82 et -0.21 % près).

<sup>1</sup> Symétrique par rapport au plan situé au milieu de la couche de Ni

<sup>2</sup> Toutes les distances partielles sont directement déduites de ces calculs et donnent les déformations.

On peut donc étudier la stabilité de multicouches incohérentes constituées de l'empilement cube sur cube de deux structures fcc (111) (Voir la figure III.16).

(a) Dans un premier cas les deux réseaux ne sont pas désorientés et les directions  $[011]$  (resp.  $[\bar{2}11]$ ) de l'Au et du Ni sont communes avec une coïncidence des positions atomiques toutes les 6 distances interatomiques pour l'Au et toutes les 7 distances pour le Ni.

(b) Dans le second cas, les deux réseaux sont désorientés de  $30^\circ$  et ce sont les directions  $[0\bar{1}1]$  de l'Au (resp. du Ni) et  $[\bar{2}11]$  du Ni (resp. de l'Au) qui coïncident.

Les états de contraintes imposés aux couches ne sont pas identiques puisque, si l'on suppose que les relations de commensurabilité sont parfaitement satisfaites : dans le cas du réseau non désorienté le Ni est en compression et l'Au est en dilatation alors que la situation est inversée dans le cas du réseau désorienté.

### **b) Solution minimisant l'énergie et comparaison avec l'expérience.**

L'étude est restreinte à des multicouches infinies (à cause des conditions périodiques) comportant des nombres de plans équivalents d'Au et de Ni. Avec des relaxations à pression constante, on peut extraire, comme pour la solution solide, des énergies de formation des empilements. La figure III.17 indique l'évolution de cette énergie de formation en fonction du nombre de plans considérés dans les multicouches (attention car on n'a pas le même nombre d'atomes dans les plans).

-Le réseau non désorienté, bien que plus contraint dans les directions orthogonales est plus stable que le réseau désorienté.

-Les deux réseaux ont des énergies de formation similaires au bout d'une quinzaine de couches de chacun des matériaux.

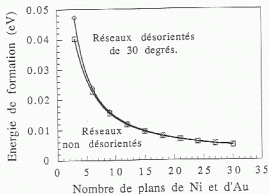
-La relaxation du réseau global est lente (d'une allure en  $1/N$ ) ce qui peut être attribué à la longue portée des interactions élastiques.

Les expériences du chapitre I ont confirmé les prédictions de ces calculs. Dès le début de la croissance du Ni sur l'Au(111), on a une orientation (111) non désorientée qui relaxe progressivement sa contrainte. Des expériences de microscopie (Gao et Merkle, 1990) ont étudié les multicouches Ag/Ni (l'Ag a un paramètre de réseau très voisin de celui du Ni) et retrouvent la même orientation des interfaces avec le même rapport de commensurabilité (6/7). Les mêmes auteurs ont aussi étudié des multicouches Au/Ni partiellement cohérentes dans lesquelles le rapport de commensurabilité était plutôt de l'ordre de  $7/8^1$ .

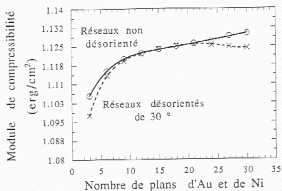
---

<sup>1</sup> La difficulté d'obtenir des interfaces de qualité et de caractériser les effets de contrainte est aussi illustrée par l'étude par microscopie électronique de Dohnomae et al., 1990.





**Figure III.17 :** Energie de formation (eV/atome) des multicouches Au(111)/Ni(111). Les réseaux étant désorientés ou non désorientés (voir le texte).



**Figure III.18 :** Module de compressibilité calculé pour les deux structures Au(111)/Ni(111) présentés sur la figure IV.16. Le module dépend très peu de l'orientation des deux réseaux (voir l'échelle).

## B) Propriétés élastiques. Effet de supermodule et désordre interfacial.

### - 1 - Introduction

Un effet de "supermodule élastique" a été observé pour des systèmes métalliques divers<sup>1</sup>. Des augmentations du module biaxial (correspondant à un état de contrainte plane, voir *Grihlé, 1990*) pouvant aller de 100 à 300 % ont été mesurées pour des échantillons fortement texturés (111). Dans le cas du système Au-Ni et d'après *Yang et al. (1977)*, la variation du module est monotone décroissante avec une augmentation d'au moins 150 % aux faibles épaisseurs (dans d'autres systèmes, les variations présentent un maximum aux alentours de 20 Å).

Une littérature abondante a cherchée à expliquer ce phénomène. La plupart des modèles théoriques qui ont été proposés peuvent être classés en deux catégories :

- La première (*Wu, 1985; Pickett, 1982*) suppose une interaction de la densité électronique avec la modulation de composition périodique (analogue à l'effet *Kohn* pour les spectres de dispersions de phonons). La modulation de composition entraînerait la création de zones de *Brillouin* supplémentaires qui pourraient interagir avec la surface de *Fermi*.

- La seconde attribue l'effet de supermodule aux contraintes locales du matériau. Dans le cas d'une contrainte cohérente (*Jankovski et Tsakalakos, 1985*), l'effet de supermodule proviendrait du comportement non linéaire dû aux contraintes entre les couches. *Wolf et Lutsko (1988)* suggèrent qu'il est dû à la présence de désordre structural au niveau de l'interface (*Camarata et Sieradzki, 1989* introduisent le concept de contrainte interfaciale incohérente).

Les simulations numériques effectuées à partir de potentiels interatomiques (essentiellement avec la méthode de l'atome entouré et des potentiels de paires) n'ont jamais reproduit des variations aussi importantes des constantes élastiques.

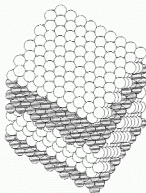
De plus, le développement de nouvelles techniques expérimentales (diffusion *Brillouin* et nano-indentation), l'amélioration des techniques anciennes ainsi qu'une meilleure élaboration et caractérisation des échantillons n'a pas permis de reconfrmer les études initiales (voir *Davies, 1990* et *Moreau, 1991*), les variations restant toujours inférieures à une cinquantaine de pour-cents.

La terminologie de "supermodule élastique" n'est donc pas justifiée. On a tout au plus des anomalies des modules élastiques des super-réseaux pour les faibles épaisseurs.

### - 2 - Influence du désordre interfacial dans le cas d'une multicouche Au/Ni (111).

---

<sup>1</sup> Par exemple, Cu-Ni : *Tsakalakos et Hilliard, 1983; Baral et al., 1985*; Cu-Pd et Au-Ni : *Yang et al., 1977*.



Une multicouche Au(111)/Ni(111) avec une désorientation de 30 degrés.

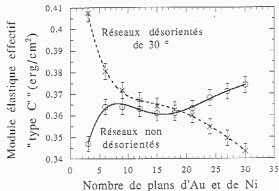


Figure III.19 : Module élastique effectif calculé pour la déformation qui permet d'isoler  $c'$  dans le cas des métaux purs.

L'influence de la cohérence sur le comportement élastique de multicouches métalliques a été étudiée par Jaszak et al. (1990) avec un potentiel de Lennard-Jones en comparant les propriétés élastiques de multicouches (100) cohérentes et incohérentes (les deux réseaux gardant la même orientation avec une commensurabilité de 10 atomes A pour 11 atomes B).

Les couches cohérentes n'existent que pour des épaisseurs faibles dans les alliages à fort effet de taille. La cohérence est plus ou moins relaxée pour donner lieu à des multicouches incohérentes qui possèdent un fort désordre interfacial (ici, simplement supposé topologique). Il est aussi intéressant de comparer l'influence du type de désordre qui est introduit. On peut le faire en étudiant la transition : structure cohérente vers structure incohérente (mais il faut rajouter des défauts) ou bien en comparant plusieurs structures incohérentes "vraisemblables".

La figure III.18 montre l'évolution du module de compressibilité pour les deux types de multicouches considérées dans la partie A].

La variation relative du module de compressibilité est faible (de l'ordre de 2%) et dépend peu du type de désordre à l'interface. Par contre, si l'on applique une déformation identique à celle qui permet d'extraire le coefficient  $c'$  dans le cas d'un métal fcc, alors le comportement élastique des deux matériaux est assez différent (voir la figure III.18). Dans le cas d'une désorientation de 30°, l'augmentation de périodicité conduit à un adoucissement du module, alors que dans le cas du réseau non désorienté, on a une légère augmentation.

Bien que cette simulation soit effectuée sur un matériau idéal "sans défaut", il semble que l'état de contrainte au niveau de l'interface soit très important pour déterminer les propriétés élastiques des multicouches.

Des expériences de diffraction de rayons X et de microscopie électronique permettent à Jankowski (1991-92) de caractériser les états de contraintes dans les couches Au/Ni(111) : la cohérence des réseaux disparaît progressivement à partir d'une épaisseur de 4 ou 5 couches d'Au et de Ni. Pour expliquer les effets d'anomalie élastique à partir du modèle structural, il faut donc tout d'abord retrouver l'évolution des états de contraintes avec les épaisseurs, ce qui n'est pas un problème très facile à résoudre (il faut introduire, entre autre, les mécanismes de relaxation) avant de calculer les différents modules.

## VI Conclusions limitées et perspectives.

Une modélisation fiable du phénomène d'épitaxie nécessite l'utilisation d'un potentiel interatomique réaliste. Nous avons utilisé ici, aussi bien pour les métaux purs que pour

les liaisons hétéroatomiques, la fonctionnelle des liaisons fortes dans l'approximation du second moment qui possède quatre paramètres ajustables.

La première partie est consacrée à la méthode que nous avons choisie pour déterminer les paramètres du système Au-Ni.

— Pour les éléments purs, les données d'entrée sont la distance de premiers voisins, l'énergie de cohésion et le module de compressibilité. Le paramètre qui fixe la décroissance du terme attractif de bande est supposé garder la valeur qu'il possède en interactions de premiers voisins (pour cela, une constante élastique est utilisée comme donnée d'entrée supplémentaire). La qualité de ces ajustements a été testée à 0 K sur les constantes élastiques, les énergie de formation de lacunes, les tensions et les relaxations de surface. Parmi ces grandeurs, les constantes élastiques  $c_{44}$  et les tensions de surface calculées semblent toujours trop faibles par rapport à l'expérience. Cela est à mettre sur le compte de la simplicité de la forme du potentiel choisi. Les autres grandeurs testées sont bien reproduites par le potentiel.

— Pour les interactions hétéroatomiques, les paramètres sont définis par des moyennes des termes des éléments purs.

La solution solide Au-Ni a été très étudiée expérimentalement et permet de tester efficacement le choix de la moyenne. Nous avons étudié la solution solide désordonnée à 0 K à partir de relaxations numériques. Les potentiels interatomiques choisis décrivent très bien les mesures expérimentales de propriétés chimiques telles que les énergies de formation des alliages pour toute l'étendue de concentration (ainsi que le cas de la dilution infinie) et de propriétés topologiques : écarts par rapport à la loi de Végard ou distributions partielles de distances en premiers voisins.

Nous avons montré que la tendance à l'hétérocoordination du potentiel était due à l'effet de frustration imposé par le réseau (fort effet de différence de taille).

Ces simulations nous ont aussi permis de prédire (les mesures n'ont pas encore été effectuées) la discrétisation des volumes des sites tétraédriques et leurs évolutions avec la concentration.

Enfin, la variation des constantes élastiques avec la concentration a pu être déterminée et comparée avec succès aux rares mesures existantes.

Le comportement en température mettant en jeu l'anharmonicité du potentiel (qui n'a pas été introduite dans l'ajustement initial) a pu être testé par des simulations de dynamique moléculaire. Pour les éléments purs, les températures de fusion sont trop faibles, ainsi que les coefficients de dilatation, l'enthalpie de fusion et les chaleurs spécifiques du solide et du liquide. Les valeurs obtenues sont néanmoins réalistes et suggèrent qu'il faudrait augmenter la portée des interactions du potentiel.

Une seconde partie a été consacrée à l'étude de quelques propriétés statiques (à 0 K) des multicouches métalliques.

La tendance au mélange interfacial dans les multicouches pseudomorphes (001) est énergétiquement défavorable à 0 K (tout au moins pour une structure idéale de 25 plans d'Au et de 5 plans de Ni). Des expériences de dynamique moléculaire ou de Monte Carlo seraient nécessaires pour introduire la température dans le calcul et pour comprendre l'influence des contraintes sur la miscibilité des deux éléments (le chapitre suivant nous permettra de préciser ce problème).

La périodicité du maillage du Ni(110) sur le substrat d'Au(100) pourrait aussi être étudiée avec ce potentiel, elle permettrait de comprendre quelle est la stabilisation énergétique induite par le maillage et quel est le rôle du substrat.

L'orientation des réseaux (de type cube sur cube) des multicouches Au(111)/Ni(111) a été prédite par nos calculs puis confirmée par les expériences. D'une façon plus générale, on peut tracer les courbes de variation de l'énergie de deux dépôts d'orientation quelconque en fonction de la désorientation des substrats (analogie avec les travaux sur les joints de grains). Ces calculs peuvent être effectués à partir de cellules de simulation sans condition périodique (gros amas) dans lesquelles on ne considère, pour le calcul de l'énergie, que les atomes centraux (de coeur) qui ne ressentent pas les effets de bord.

Enfin, nous avons regardé quelle pouvait être l'influence du désordre interfacial sur les constantes élastiques effectives d'une multicouche. Nous avons montré que divers types de désordres peuvent être à l'origine d'effets d'anomalie élastique. Cela illustre le fait qu'une caractérisation structurale poussée est importante dans ce type d'étude.

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III :

- . Ackland G.J., Tichy G., Vitek V. et Finnis M.W., Phil. Mag. A 56 (6) (1987) 735.
- . Ackland G.J. et Vitek V., Phys. Rev. B, 41 (15) (1990) 10324.
- . Baskes M.L. et Melius C.F., Phys. Rev. B 20 (8) (1979) 3197.
- . Banerjee A. et Smith J.R., Phys. Rev. B 37 (1988) 6632.
- . Baral D., Kelterson J.B. et Hilliard J.E., J. Appl. Phys. 57 (1985) 1076.
- . Birgeneau R.J., Cordes J., Doling G. et Woods A.D.B., Phys. Rev. 136 (1964) 1359.
- . Bozolo G., Ferrante J. et Smith J.R., Phys. Rev. B 45 (1) (1992) 493.
- . Brandes E.A., Smithells Metals Reference Book  
6<sup>ème</sup> édition, Butterworth, Washington, DC, 1983.
- . Calvin D.W. et Reed T.M., J. Chem. Phys. 54 (9) (1971) 3733.  
J. Chem. Phys. 56 (12) (1972) 6262.
- . Cammarata R.C. et Sivardski K., Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2005.
- . Carr R. et Parrinello M., Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2471.
- . Chamberod A. et Hillard J. (éditeurs), Metallic Multilayers,  
Materials Science Forum, 69 & 70 (1990) Trans Tech Publications. ISBN 0-87849-609-2.
- . Chaudhuri J., Gondhalekar V. et Jankowski A.F., J. Appl. Phys. 71 (1992) 3816.
- . Cho S.A., J. Phys. F 12 (1982) 1069.
- . Davis H.L. et Norman J.R., Surf. Sci. 126 (1983) 245.
- . Dewitz J.E., Marcus P.M. et Jepsen D.W., Phys. Rev. B 11 (1975) 1460.
- . Digikov R.M., Zadumkin S.N., Kumikov V.K. et Khokomov Kh.B.,  
Phys. Met. Metallogr. 41 (1976) 57.
- . Ducastelle F., J. Phys., Paris 31 (1970) 1055.
- . Ducastelle F., Thèse, Université de Paris Sud. Orsay (1972).
- . Ducastelle F., J. Phys., Colloque 7 supplément au numéro 12 tome 35, déc. 74, p. 79.
- . Ducastelle F., dans Computer Simulation in Materials Science  
Voir Meyer et Pontikis.
- . Eshelby J.D. et Mc Adam J.C.H., Proc. Aust. Inst. Min. Met. 240 (1971) 103.
- . Eshelby J.D., Solid State Physics, Vol. 3,  
Éditeurs : Seitz F., Ehrenreich H. et Turnbull D., Academic Press, New York, 1966.
- . Foiles S.M., Phys. Rev. B 32 (1985) 3408.
- . Foiles S.M., Baskes M.L. et Daw M.S., Phys. Rev. B 33 (12) (1986) 7983.
- . Frank F.C., Phil. Mag. Lett. 56 (1992) 81.
- . Franken Joost W.M., Van der Veen J.F. et Allan G., Phys. Rev. Lett., 51 (20)  
(1983) 1876.
- . Friedel J., Adv. in Phys., 3 (1954) 446.
- . Frost H.J., Acta metall. 30 (1982) 889.
- . Froren S. et Herring C., J. Appl. Phys. 52 (1981) 7165.
- . Gaspard J.P., dans Structures et instabilités. Editeur Godfrèche C.  
Les éditions de Physique (1986).
- . Gellatly B.J. et Finney J.L., J. of Non-Crystalline Solids 50 (1982) 313.
- . Golding B., Moss S.C. et Averbach B.L., Phys. Rev. 158 (3) (1967) 687.
- . Gribé J., article dans Metallic Multilayers, voir Chamberod.
- . Guillepé M. et Legrand B., Surf. Sci. 215 (1989) 577.
- . Harding J.H., Phys. Rev. B 32 (1985) 6861.

- . Hersant D., thèse de l'Université de Paris Sud, Orsay (1991).
- . Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M. et Kelley K.K., Selected Values of the Thermodynamical Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1973).
- . Iida E.C.T. et Guthrie R.L.L., The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon, Oxford, 1988.
- . Jacucci G. et Taylor R., J. Phys. F : Metal Phys., 9 (8) (1979) 1489.
- . Jankovski A.F. et Tyskalakos T. J. Phys. F 15 (1985) 1279.
- . Jankovski A.F., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 229 (1991).
- . Jankovski A.F., J. Appl. Phys. 71 (1992) 1782.
- . Johnson R.A., Phys. Rev. B 39 (17) (1989) 12551 et Phys. Rev. B 41 (1990) 9717.
- . Kuk Y. et Feldman L.C., Phys. Rev. B 30 (1984) 5811.
- . Kumikov V.K. et Khokhlov Kh. B., J. Appl. Phys. 54 (1983) 1345.
- . Lambin P., Thèse. Université de Liège (1981).
- . Lançon F., Thèse de l'Université Scientifique et Médicale et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble (1984).
- . Lannoo M. et Friedel P., Atomic and Electronic Structure of Surfaces, Springer-Verlag (1991). ISBN 3 540 52682-X.
- . Lechevallier G. et Moreau G.M., projet de fin d'études ENSIMAG, Grenoble 1990.
- . Lee E.S., Lee S.S., Jung K.S. et Kim I.O., J. Phys. : Condens Matter 1 (1989) 9805.
- . Lynn J.W., Smith H.G. et Nicklow R.M., Phys. Rev. B 8 (1973) 3493.
- . Marchese M., Jacucci G. et Flynn C.P., Phil. Mag. Lett. 57 (1988) 25.
- . Martin C.J. et O'Connor D.A., J. Phys. C 10 (1977) 3521.
- . Massobrio C., Pontikis V. et Martin G., Phys. Rev. B 41 (15) (1990) 10486.
- . Masuda K., Hamada N. et Terakura K., J. Phys. F : Met. Phys. 14 (1984) 47.
- . Mc Glaslan M.L., Chemical Thermodynamics, Academic Press (London) Limited (1979). ISBN 0-12-482650-4.
- . Mei J., Davenport J.W. et Fernando G.W., Phys. Rev. B 43 (6) (1991) 4653.
- . Meyer M. et Pontikis V. (éditeurs), Computer Simulation in Materials Science NATO ASI Series. Series E : Applied Sciences - Vol. 205. ISBN 0-7923-1455-7.
- . Mezey L.Z. et Gilber J., Jpn. J. Appl. Phys., 21 (11) (1982) 1569.
- . Mousseau N. et Thorpe M.F., Phys. Rev. B 46 (5) (1992) 2015.
- . Moreau G.M., Rapport de stage ENSIMAG, Grenoble 1989.
- . Moruzzi V.L., Janak J.F. et Schwarz K., Phys. Rev. B 37 (1988) 790.
- . Ning T., Yu Q. et Ye Y., Surf. Sci., 206 (1988) 1857.
- . Pearson W.B., Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals, Pergamon, New York, 1967.
- . Pickett W.E., J. Phys. F 12 (1982) 2195.
- . Rafi H. et Sutton A.P., Phil. Mag. Lett. 63 (4) (1991) 217.
- . Renaud G., Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1988).
- . Renaud G., Motta N., Belakhovsky M., Lançon F. et Billard L., Solid State Comm. 63 (7) (1987) 569.
- . Renaud G., Motta N., Lançon F. et Belakhovsky M., Phys. Rev. B 38 (9) (1988) 5944.
- . Rosato V., Guillopé M. et Legrand B., Phil. Mag. A 59 (2) (1989) 321.
- . Rose J.H., Smith J.R., Guinea F. et Ferrante J., Phys. Rev. B 29 (6) (1984) 2963.
- . Rouvière J.L., Thèse. Université Joseph Fourier. Grenoble I. (1989).



- . Seeger A., Schumacher D., Schilling W. et Diehl J.,  
Vacancies and Interstitial in Metals, North Holland, Amsterdam (1970).
- . Sellars C.M. et Maak F., Trans. AIME 236 (1966) 457.
- . Shapiro J.N., Phys. Rev. B 1 (1970) 3982.
- . Shiba H., Progr. Theo. Phys. 46 (1971) 77.
- . Siegel R. W., J. Nucl. Mat., 69 & 70 (1978) 117.
- . Simmons G. et Wang H.,  
Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregated Properties,  
Cambridge, Massachusetts : MIT press (1971).
- . Slater J.C. et Koster G.F., Phys. Rev. 94 (1954) 1488.
- . Smith J.R. et Perry T., dans Atomic Simulations of Materials -  
Beyond Pair Potentials, Edité par Vitek V. et Srolovitz D.J.  
Plenum (1989) ISBN 0-306-43325-7.
- . Spanjaard D. et Desjonquères M.C., Phys. Rev. B 30 (1984) 4822.
- . Sutton A.P., Philos. Mag. A 60 (1989) 147.
- . Tsakalakos T. et Hilliard J.R., J. Appl Phys. 54 (1983) 734.
- . Tyson W.R. et Miller W.A., Surf. Sci. 62 (1977) 267.
- . Vinet P., Smith J.R., Ferrante J. et Rose J.H., Phys. Rev. B 35 (1987) 1945.
- . Willaime F., thèse de l'Université de Paris Sud, Orsay (1991).
- . Wolf D., Surf. Sci., 220 (1990) 389.
- . Wolf D. et Lutsko J.F., Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1170.
- . Wu T.B., J. Appl. Phys. 53 (1985) 5265.
- . Yang W.M.C., Tsakalakos T. et Hilliard J.E., J. Appl. Phys. 48 (1977) 876.

---

DIAGRAMME DE PHASE

---

**I Introduction.**

**II Calcul du diagramme de phase d'équilibre.**

A) Introduction.

B) Calcul de l'énergie de formation par une méthode ab initio (LMTO).

– 1 – Composés définis.

– 2 – Modèle de Connolly et Williams.

– 3 – Résultats.

C) Calcul de l'entropie configurationnelle par CVM.

D) Diagramme de phase.

**III Modification du diagramme de phase d'équilibre par une contrainte.**

A) Les équations générales – Leurs validités.

B) Application au cas de l'Au-Ni.

**IV Elaboration d'une solution solide métastable contrainte par épitaxie sur un substrat.**

**V Conclusions.**

## I Introduction

Le début de ce chapitre sera consacré à la détermination de la lacune de miscibilité d'équilibre du système Au-Ni.

Pour déterminer la partie énergétique de l'énergie libre intervenant dans le calcul du diagramme de phase d'équilibre, on utilisera deux méthodes très différentes :

- la première fait appel à des calculs *ab initio* qui nécessitent "uniquement" la connaissance de la structure de composés définis de l'alliage considéré et du numéro atomique des constituants. Elle permet de calculer avec précision les énergies d'ordre et de désordre d'une configuration donnée (où on fixe les positions atomiques). Le schéma d'inversion de Connolly et Williams nous permet ensuite de transposer les résultats obtenus sur les composés à la solution solide. Nous verrons que la prise en compte d'une grosse différence de taille rend cette méthode délicate d'utilisation.

- la seconde utilise les résultats qui découlent du chapitre III. La fonctionnelle de liaison forte dans l'approximation du second moment n'est pas censée reproduire précisément la mise en ordre dans l'alliage. Les paramètres d'ordre résultent directement des ajustements effectués sur les éléments purs et des moyennes choisies pour obtenir les interactions hétéroatomiques. Par contre, la relaxation de réseau, importante dans ces alliages, est correctement prise en compte.

Le terme d'entropie configurationnelle sera calculé dans l'approximation CVM (méthode variationnelle en amas) et l'entropie vibrationnelle grâce à un modèle de Doby.

La méthode d'itération naturelle permet ensuite à partir de l'énergie libre totale de déterminer la lacune de miscibilité.

La deuxième partie traite de la modification du diagramme d'équilibre lorsqu'on impose une contrainte plane de cohérence au système (voir l'article de revue de Joud, Bocquet et Gerl, 1990).

Nous avons déjà obtenu dans cette thèse (voir le chapitre I) plusieurs éléments métastables : le Fe tétragonal centré, le Co cubique centré qui étaient stabilisés par la cohérence épitaxiale imposée par le substrat sur le système. Dans le cas des alliages, la contrainte est souvent utilisée pour diminuer la température critique de la lacune de miscibilité. Un exemple ayant des retombées technologiques importantes est celui du système  $GaAs_{1-x}Sb_x$  où la croissance est possible à l'intérieur de la lacune de miscibilité volumique.

Nous chercherons quelles sont les modifications apportées au diagramme d'équilibre Au-Ni (traité dans le modèle simple des solutions régulières) lorsqu'on applique une contrainte de cohérence idéale par l'intermédiaire du substrat.

Enfin, dans la troisième partie, nous rapporterons des expériences de croissance par épitaxie par jets moléculaires qui permettent de créer des solutions solides contenant jusqu'à environ 30 % de Ni dans l'Au alors que le diagramme de phase d'équilibre ne permet qu'une incorporation de Ni inférieure au pour-cent à la température ambiante.

## II Calcul du diagramme de phase d'équilibre.

### A) Introduction

La détermination du diagramme de phase d'un système nécessite le calcul de l'énergie libre  $F = -kT \ln Z$  où  $Z = \sum_q \exp(-E_q/kT)$  est la fonction de partition totale, la sommation sur  $q$  portant sur tous les états accessibles.

Par définition, l'énergie libre correspondant à une surstructure  $\varphi$  construite sur un réseau  $I$  donné peut s'écrire sous la forme :

$$F_{\varphi}^I = x_A F_A^I + x_B F_B^I + \Delta E^{I\varphi}(T) - T \Delta S^{I\varphi}$$

L'énergie de formation  $\Delta E^{I\varphi}$  est obtenue à 0 K par la relation :

$$\Delta E^{I\varphi} = E^{I\varphi} - x_A E_A^I - x_B E_B^I$$

où  $E^{I\varphi}$  est l'énergie du système pour la configuration considérée et  $E_{A,B}^I$  sont les énergies des constituants purs de structure cristalline  $I$ .

À température nulle,  $\Delta E^{I\varphi}$  peut s'écrire comme la somme de deux termes :

- ⊙  $\Delta E_{dd}^{I\varphi}$ , correspondant à l'énergie du système complètement désordonné ayant la concentration  $x_A$ .
- ⊙  $\Delta E_{ord}^{I\varphi}$ , correspondant à l'énergie d'ordre du système qui prend en compte non seulement la concentration moyenne de l'alliage mais aussi l'ordre à courte ou longue distance.

Plusieurs méthodes plus ou moins directes peuvent être utilisées pour calculer l'énergie de formation d'alliages désordonnés. Parmi les principales, on peut citer :

- La méthode du potentiel cohérent (CPA). Dans l'approximation à un site, l'atome central est traité exactement. Sur tous les autres sites du cristal, on remplace les niveaux d'énergie réelle par un niveau moyen (ou effectif) déterminé d'une façon autocohérente. Cependant la moyenne sur toutes les configurations ne permet pas de prendre en compte précisément les effets locaux (d'ordre chimique ou de relaxation). Cette approximation explique l'échec de l'approche théorique de *Korringa, Kohn et Rostoker* (KKR-CPA) pour expliquer quantitativement la densité

d'état expérimentale des alliages Cu-Pd. Pour ce qui est des relaxations locales, *Kudrnovsky et Drchal (1990)* gardent la méthode CPA mais ils la couplent avec la méthode TB-LMTO (LMTO dans une base de liaison forte). L'avantage du LMTO réside dans le fait que l'on peut considérer deux rayons différents pour les deux types d'atomes contrairement au KKR-CPA où un rayon commun est utilisé pour les deux espèces. En suivant l'idée d'*Andersen (1987)*, ces rayons sont choisis de telle sorte que l'on respecte la neutralité de charge. Cela a deux conséquences importantes : on retrouve la distribution trimodale des distances (voir le chapitre III) et les potentiels dans l'alliage sont déduits des potentiels des éléments purs pour les volumes d'équilibre.

- Une autre approche proposée par *Zunger et al. (1990)* consiste à effectuer des calculs sur une cellule de taille suffisante pour approximer le désordre complet. Ces auteurs montrent que l'on peut définir une structure quasi-aléatoire qui reproduit les fonctions de corrélation d'un alliage désordonné infini. Plusieurs configurations (qui correspondent à plusieurs tailles) sont créées et leur moyenne correspond à l'alliage désordonné. Les méthodes de calcul en premier principe sont alors applicables mais se rejoignent, pour des questions informatiques (temps de calcul essentiellement) à un nombre d'atomes inférieur à 50. Elles permettent de prédire les enthalpies de mélange, les relaxations (qui minimisent l'énergie) et les densités d'états.
- Enfin, le modèle de *Connolly et Williams (1983)* permet d'utiliser les énergies de formation de composés définis calculées par des approches *ab initio* (voir par exemple *Lu et al., 1991*) pour décrire les énergies de formation de solides désordonnés ainsi que les interactions de multiplets conduisant à la mise en ordre.

C'est cette dernière approche que nous avons choisie d'appliquer dans cette thèse.

D'autres contributions dynamiques (à température non nulle) telles que la vibration de réseau pourront être ajoutées.

La partie entropique se décompose elle aussi en plusieurs contributions (configurationnelle, vibrationnelle, électronique). L'entropie configurationnelle est la plus souvent considérée comme la contribution principale dans l'étude des alliages de solutions solides substitutionnelles. Elle peut être calculée à partir de la méthode variationnelle en amas (CVM-Cluster Variation Method) décrite dans le paragraphe suivant. Cette méthode permet, en utilisant directement les interactions qui ont servi de support énergétique aux calculs de type *Connolly et Williams*, de calculer l'énergie libre de configuration et ainsi de remonter aux états d'équilibre du système.

La condition d'équilibre entre les constituants A et B dans deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  impose :  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$  et  $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$  où le potentiel chimique  $\mu_{A,B}^{\alpha,\beta}$  est défini par :  $F^{\alpha,\beta} = c_A \mu_A^{\alpha,\beta} + c_B \mu_B^{\alpha,\beta}$ .

Pour déterminer le diagramme de phase d'équilibre, il est en général pratique d'utiliser le grand potentiel thermodynamique :

$$\Omega = F - \mu(c_A - c_B)$$

où  $\mu$  est un potentiel chimique effectif ( $\mu = (\mu_A^\alpha - \mu_B^\alpha)/2$ ). A l'équilibre,  $\mu$  doit être tel que  $\Omega$  a la même valeur dans les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Pour obtenir les compositions des phases en équilibre à une température donnée, on minimise  $\Omega$  à potentiel chimique effectif fixé. Cette minimisation s'effectue au moyen de la méthode d'itération naturelle développée par Kikuchi (1974) (voir annexe I de Bessoud, 1989 et Le, 1990). Les variables configurationnelles se réduisent aux probabilités de l'amas maximum qui sera le tétraèdre dans notre cas.

## B) Calcul de l'énergie de formation par une méthode ab initio





### - 1 - Composés définis.

Les composés définis que nous avons considérés ont les structures (voir la figure IV.1) :

- $DO_{22}$  et  $L1_2$  pour  $Au_3Ni$  et  $AuNi_3$ ,
- $MoPt_2$  pour  $Au_2Ni$  et  $AuNi_2$ ,
- CH "40",  $L1_1$  et  $L1_0$  pour  $AuNi$ .

Tous ces calculs ont été effectués en collaboration avec A. Pasturel au moyen de la méthode LMTO dans l'approximation de la sphère atomique (ASA). Le code inclut les corrections décrites par M. van Schillgarde, A.T. Paxton et M. Methfessel (non publié) qui permettent de corriger l'approximation ASA. La paramétrisation de l'énergie d'échange et de corrélation de von Barth - Hedin est celle donnée par Moruzzi et al. (1978). Avec ces données d'entrée, la convergence de la valeur absolue de l'énergie totale est de 0.1 mRy ( $\simeq 0.001$  eV). Les harmoniques sphériques (qui définissent les bases des fonctions d'ondes) sont incluses jusqu'à  $l = 2$  (orbitales d). D'après Andersen (1987), les rayons des sphères atomiques sont choisis de telle sorte que l'on ait approximativement la neutralité de charge. Cela conduit alors à des rayons très proches de ceux des métaux purs.

L'énergie (LMTO) peut être calculée pour différentes valeurs du volume, le minimum correspondant à l'énergie obtenue pour le volume d'équilibre. De plus, le module de compressibilité est relié à la courbure  $E(v)$  par l'équation d'état de Murnaghan (1951).

SB Name: (other)	$A_1B$	$L1_2$	$DO_{22}$	$(\bar{1}1, \bar{2}2)$
Formula:	$A_2B$	$A_2B ; AB_2$	$A_2B ; AB_2$	$A_2B ; AB_2$
Crystal Structure				
Example	Cu	$Cu_3Au$	$TiAl_3$	
Bravais Lattice	Face-centered Cubic	Simple Cubic	Body-centered Tetragonal	Body-centered Tetragonal
Unit	$(\bar{1}, 0, \bar{1})$	$(1, 0, 0)$	$(1, 0, 0)$	$(1, 0, 0)$
Cell	$(1, 2, 0, 1/2)$	$(0, 1, 0)$	$(0, 1, 0)$	$(1, 2, -1/2, 0)$
Vectors	$(1, 2, 1/2, 0)$	$(0, 0, 1)$	$(1/2, 1/2, 1)$	$(1/2, 0, 3/2)$
Space Group:				
Int. Tables:	$Fm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
Shoenflies:	$O_h$	$O_h$	$D_{4h}$	$D_{4h}$
Number:	225	221	139	139
Pearson Symbol:	cF4	cP4	tB	tB
Equivalent Superlattice	None	None	$A_2B$ along $[001]$	$A_2B_1$ along $[001]$







SB Name: (other)	$L1_0$	$L1_1$	$(CH, "40")$	$(22)$
Formula:	$A_2B$	$A_2B$	$A_2B_2$	$A_2B_2$
Crystal Structure				
Example	$CuAu-1$	$CuPt$	$NbP$	
Bravais Lattice	Simple Tetragonal	Rhombohedral (Triagonal)	Body-centered Tetragonal	Simple Tetragonal
Unit	$(1, 2, 1/2, 0)$	$(1, 2, 1/2, 1)$	$(1, 0, 0)$	$(1, 2, 1/2, 0)$
Cell	$(1, 2, 0, 1/2)$	$(1, 1/2, 1/2)$	$(0, 1, 0)$	$(1, 2, 1/2, 0)$
Vectors	$(0, 0, 1)$	$(1/2, 1, 1/2)$	$(1/2, 1/2, 1)$	$(0, 0, 2)$
Space Group:				
Int. Tables:	$P4/mmm$	$R\bar{3}m$	$I4_1/amd$	$P4/mmm$
Shoenflies:	$D_{4h}$	$D_{3d}$	$D_{4h}$	$D_{4h}$
Number:	123	168	141	129
Pearson Symbol:	tP4	hR32	tB	tP8
Equivalent Superlattice	$A_2B_1$ along $[001]$	$A_1B_1$ along $[111]$	$A_2B_2$ along $[001]$	$A_2B_2$ along $[001]$

Figure IV.1 : Structures cristallines de quelques composés définis d'alliages binaires métalliques. Extrait de Lu et al. (1991).

SB Name:	$D1_2$	$DO_{23}$
Formula:	$A_4B; AB_4$	$A_5B_2; A_2B_5$
Crystal Structure		
Example:	$MoNi_4$	$ZrAl_3$
Bravais Lattice:	Body-centered Tetragonal	Body-centered Tetragonal
Unit	$(3/2, 0, 1/2)$	$(1, 0, 0)$
Cell	$(-1/2, 0, 3/2)$	$(0, 1, 0)$
Vectors	$(1/2, 1/2, 1)$	$(1/2, 1/2, 2)$
Space group:	$I4/m, (C_{2h}^5)$	$I4/mmm (D_{4h}^{11})$
Pearson Symbol:	B10	tI16
Superlattice:	$A_4B$ along $[20\bar{1}]$	$A_5B_1A_1B_1$ along $[40\bar{1}]$



SB Name:	$(Mn_2Au_5)$	$(1;1;2)$
Formula:	$A_{10}B_4; A_4B_{10}$	$A_2B; AB_2$
Crystal Structure		
Example:	$Mn_2Au_5$	$MoPt_2$
Bravais Lattice:	Centered Monoclinic	Body-centered Orthorhombic
Unit	$(3/2, 0, 1/2)$	$(1/2, 1/2, 0)$
Cell	$(1, 0, 2)$	$(0, 0, 1)$
Vectors	$(0, 1, 0)$	$(1, -1/2, 1/2)$
Space group:	$C2/m, (C_{2h}^2)$	$Immm (D_{2h}^{25})$
Pearson Symbol:	mC14	cI6
Superlattice:	$A_5B_2A_4B_2$ along $[103]$	$A_2B$ along $[110]$

Figure IV.1 (suite) : Structures cristallines de quelques composés définis d'alliages binaires métalliques. Extrait de Lu et al. (1991).



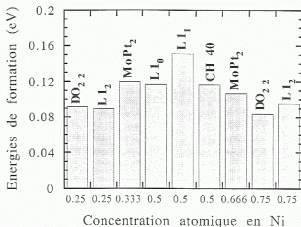


Figure IV.2 : Energies de formation des composés définis du tableau V.1.

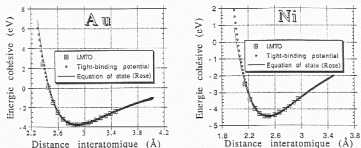


Figure IV.3 : Comparaison entre les courbes d'énergie cohésive des éléments purs calculées dans le chapitre IV (issues du potentiel ajusté et de l'équation d'état de Rose) et celles déduites des calculs LMTO. Seul le minimum de la courbe LMTO est normalisé pour s'ajuster sur le minimum calculé à partir de la courbe expérimentale.

Le tableau IV.1 indique les énergies de formation (même définition que dans le chapitre III) de toutes les phases calculées pour leurs volumes d'équilibre.

Composé (structure)	Energie de formation (eV)	Paramètre (Å)
$AuNi$ ( $L1_0$ )	0.1169	3.81
$AuNi$ ( $L1_1$ )	0.1513	2.70
$AuNi$ ( $CH^{a40}$ )	0.1164	3.82
$Au_3Ni$ ( $DO_{22}$ )	0.0839	3.96
$Au_3Ni$ ( $L1_2$ )	0.0950	3.96
$AuNi_3$ ( $DO_{22}$ )	0.0915	3.64
$AuNi_3$ ( $L1_2$ )	0.0892	3.64
$Au_2Ni$ ( $MoPt_2$ )	0.1067	3.92
$AuNi_2$ ( $MoPt_2$ )	0.1197	3.69

Tableau IV.1 : Energies de formation (eV) des 9 composés envisagés pour les paramètres de réseau indiqués (relaxation "volumique").

Certaines structures telles que  $MoPt_2$  ont un comportement très dissymétrique en fonction de la concentration en Ni (voir la figure IV.2). Nous verrons plus loin que le sens de cette dissymétrie dépend en détail des symétries des composés (voir le cas des structures  $L1_2$  et  $DO_{22}$ ).

Les courbes donnant l'évolution de l'énergie des métaux purs en fonction du volume peuvent être comparées aux résultats du chapitre IV. La figure IV.3 montre que l'accord entre les courbes issues d'un ajustement avec la fonctionnelle de liaison forte dans l'approximation du second moment et les calculs LMTO est particulièrement bon. Cela conforte encore les résultats obtenus dans le chapitre III et montre que dans notre cas les résultats de la méthode LMTO sont transférables à une fonctionnelle de liaisons fortes<sup>1</sup>.

## - 2 - Modèle de Connolly Williams.

Un alliage sur réseau rigide est défini par un modèle d'Ising de spins. Chacun des spins  $\sigma$  sur un site particulier peut prendre la valeur +1 ou -1 suivant que l'on a un atome A ou B.

<sup>1</sup> Paxton et al. (1990) ont montré que, pour la série de transition 3d, les courbes de variation de l'énergie en fonction du volume, extraites de calculs LMTO pouvaient servir de base de données pour déterminer les paramètres intervenant dans le potentiel de liaisons fortes dans l'approximation du second moment.

Si  $\{\sigma\}$  définit la configuration du système (c'est à dire le vecteur contenant tous les spins), l'énergie moyenne totale s'écrit :

$$\langle E \rangle = \sum_{\{\sigma\}} \rho(\{\sigma\}) E(\{\sigma\}) \text{ où } \rho(\{\sigma\}) \text{ est la probabilité de la configuration } \{\sigma\}.$$

Sanchez et de Fontaine (1978) ont montré que cette probabilité s'exprimait de la façon suivante :

$$\rho(\{\sigma\}) = \rho_0 \sum_{m=2}^M (1 + \sigma_m \xi_m)$$

$\xi_m = \langle \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \dots \sigma_m \rangle$  est la fonction de corrélation de multiplet définie par la moyenne des produits de  $\sigma$  sur le cristal pour un amas de  $m$  points du réseau.<sup>1</sup>  $\rho_0$  est un facteur de normalisation.

Dans cette description, pour décrire l'état d'ordre du réseau il faut se donner la nature du réseau cristallin, l'amas maximum de taille  $M$  et ses sous-amas.

De plus, si on fait intervenir le paramètre de réseau  $a$  de la solution solide (c'est ici que Connolly et Williams diffèrent de l'approche de Sanchez et de Fontaine), l'énergie totale du réseau  $m$ , de symétrie fixée, s'écrit :

$$E_m(a) = \sum_n v_n(a) \xi_{n,m}$$

où  $v_n(a)$  est un potentiel effectif d'interaction à  $n$ -corps (ECI - Effective Cluster Interaction) et  $\xi_{n,m}$  est une fonction de corrélation.

Pour la structure fcc, en ne considérant que les amas qui contiennent des premiers voisins et dans approximation de tétraèdre régulier, alors l'équation précédente peut être tronquée au 4<sup>ème</sup> terme. Il faut calculer 5 potentiels d'interaction à partir de la méthode de la fonctionnelle de la densité. Pour cela, on peut choisir 5 structures de composés complètement ordonnés : les 2 métaux purs fcc, les 2 structures  $L1_2$  :  $Au_3Ni$  et  $AuNi_3$ , la structure  $L1_0$  :  $AuNi$ .

Les fonctions de corrélation  $\xi_{n,m}$  ( $n=0\dots 4$ ) sont calculables exactement (voir le tableau IV.2) pour les  $m$  structures ( $m=5$ ) et l'on peut inverser l'expression de  $E(a)$  pour obtenir :

$$v_n(a) = \sum_{m=0}^4 \xi_{n,m}^{-1} E_m(a)$$

La convergence de ce développement doit ensuite être vérifiée par :  $|v_4| < |v_3| < |v_2|$ .

<sup>1</sup> Il est possible d'avoir plusieurs type d'amas de  $m$  points. Pour simplifier, nous n'introduisons pas cette notation.

Composé (structure)	$\xi_0$	$\xi_1$	$\xi_2$	$\xi_3$	$\xi_4$
Au (Al, fcc)	1	1	1	1	1
Au <sub>3</sub> Ni (L1 <sub>2</sub> )	1	1/2	0	-1/2	-1
AuNi (L1 <sub>0</sub> )	1	0	-1/3	0	1
AuNi <sub>3</sub> (L1 <sub>2</sub> )	1	-1/2	0	1/2	-1
Ni (Al, fcc)	1	-1	1	-1	1

Tableau IV.2 : Fonction de corrélation d'arnas dans le cas où on ne considère que les interactions en premiers voisins.  $\xi_0$  est un terme indépendant de la structure,  $\xi_1 = c_A - c_B$  fonction de corrélation de point,  $\xi_2$  de paire,  $\xi_3$  de triangle et  $\xi_4$  de tétraèdre.

Une fois que l'on connaît les  $v_n(a)$ , on peut calculer l'énergie en fonction du paramètre de réseau d'une solution solide aléatoire d'atomes A et B en écrivant :

$$E_{dés.}(a) = \sum_{n=0}^4 v_n(a) \xi_{n,dés.} \text{ où } \xi_{n,dés.} = (\xi_1)^n = (c_A - c_B)^n$$

Ce schéma d'inversion qui repose sur la troncature de l'énergie totale, est délicat d'utilisation surtout lorsqu'on l'applique à des alliages à fort effet de taille.

Nous allons montrer dans le cas de l'Au-Ni qu'il est nécessaire de considérer deux types de relaxation appelées par Lu et al. (1991) : relaxation de volume et relaxation de sous-réseau. En effet, le réseau peut être déformé d'une façon isotrope (voir la déformation pour obtenir le module de compressibilité du chapitre 4) ou bien des directions particulières peuvent être privilégiées (cf les déformations à volume constant du chapitre 4).

Dans le paragraphe précédent, nous avons effectué des calculs LMTO pour 11 structures. Les effets de relaxation extraits du schéma d'inversion de Connolly et Williams peuvent être étudiés en fonction de ces données d'entrée. Nous testerons donc en premier lieu le choix d'une base<sup>1</sup> que j'appellerai "structural" (BS).

Une seconde base<sup>1</sup> que j'appellerai "énergétique" (BE) définit le support énergétique du réseau fcc. Deux BE ont récemment été utilisées dans la littérature (Lu et al., 1991 et Shuter et Turchi, 1989) :

-BE<sub>1</sub> (tétraèdres+octaèdres) : Interactions de paires pour les premiers (1V) et les seconds voisins (2V), les triangles équilatéraux 1V, les triangles isocèles formés par une paire 2V et deux paires 1V, le tétraèdre régulier 1V, le tétraèdre irrégulier constitué d'une paire 2V

<sup>1</sup> Le terme de base n'a pas la signification mathématique couramment employée. Le problème consistera ici à savoir si elle est complète.

Composé	$\xi_0$	$\xi_1$	$\xi_2^1$	$\xi_2^2$	$\xi_3^1$	$\xi_3^2$	$\xi_4^1$	$\xi_4^2$	$\xi_4^3$	$\xi_5$	$\xi_6$
Au (Al, cfc)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ni (Al, cfc)	1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	1
AuNi (L1 <sub>0</sub> )	1	0	-1/3	1	0	1	1	-1/3	1	0	1
AuNi (ch"40")	1	0	-1/3	1/3	0	1	1	1/3	-1/3	0	-1
AuNi (L1 <sub>1</sub> )	1	0	0	-1	0	-1	-1	0	1	0	-1
Au <sub>2</sub> Ni (MoPt <sub>3</sub> )	1	1/3	-1/9	1/9	-1/3	-1/3	-1/3	-1/9	1/9	1/3	1
AuNi <sub>2</sub> (MoPt <sub>2</sub> )	1	-1/3	-1/9	1/9	1/3	-1/3	-1/3	-1/9	1/9	-1/3	1
Au <sub>3</sub> Ni (L1 <sub>2</sub> )	1	1/2	0	1	-1/2	-1	-1	0	1	1/2	1
AuNi <sub>3</sub> (L1 <sub>2</sub> )	1	-1/2	0	1	1/2	-1	-1	0	1	-1/2	1
Au <sub>3</sub> Ni (DO <sub>22</sub> )	1	1/2	0	2/3	-1/2	-1	-1	-1/3	1/3	-1/6	0
AuNi <sub>3</sub> (DO <sub>22</sub> )	1	-1/2	0	2/3	1/2	-1	-1	-1/3	1/3	1/6	0

**Tableau IV.3 :** Fonctions de corrélation d'amas pour la base énergétique  $BE_1$ . Les  $\xi_i^j$  correspondent aux interactions de paire pour les premiers (1V) et les seconds voisins (2V), les triangles équilatéraux 1V, les triangles isocèles formés par une paire 2V et deux paires 1V, le tétraèdre régulier 1V, le tétraèdre irrégulier constitué d'une paire 2V et de 3 paires 1V, le carré formé par quatre paires 1V, la pyramide et l'octaèdre régulier 1V.

Composé (structure)	$\xi_0$	$\xi_1$	$\xi_2^1$	$\xi_3^1$	$\xi_4^1$	$\xi_2^2$	$\xi_3^2$	$\xi_4^2$
Au (Al, cfc)	1	1	1	1	1	1	1	1
Ni (Al, cfc)	1	-1	1	-1	1	1	1	1
AuNi (L1 <sub>0</sub> )	1	0	-1/3	0	1	1	-1/3	1
AuNi (ch"40")	1	0	-1/3	0	1	1/3	1/3	-1/3
AuNi (L1 <sub>1</sub> )	1	0	0	0	-1	-1	0	1
Au <sub>2</sub> Ni (MoPt <sub>3</sub> )	1	1/3	-1/9	-1/3	-1/3	1/9	1/3	-1/9
AuNi <sub>2</sub> (MoPt <sub>2</sub> )	1	-1/3	-1/9	1/3	-1/3	1/9	1/3	-1/9
Au <sub>3</sub> Ni (L1 <sub>2</sub> )	1	1/2	0	-1/2	-1	1	0	1
AuNi <sub>3</sub> (L1 <sub>2</sub> )	1	-1/2	0	1/2	-1	1	0	1
Au <sub>3</sub> Ni (DO <sub>22</sub> )	1	1/2	0	-1/2	-1	2/3	1/3	1/3
AuNi <sub>3</sub> (DO <sub>22</sub> )	1	-1/2	0	1/2	-1	2/3	1/3	1/3

**Tableau IV.4 :** Fonctions de corrélation d'amas pour la base énergétique  $BE_2$ . Les  $\xi_i^j$  correspondent respectivement aux interactions de paire pour les premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins ainsi que les termes à trois corps et à quatre corps de premiers voisins.

et de 5 paires 1V, le carré formé par quatre paires 1V, la pyramide et l'octaèdre régulier 1V.

$-BE_2$  (tétraèdre+2V+3V+4V) : Interactions de paire pour les premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins ainsi que les termes à trois corps et à quatre corps de premiers voisins.

Pour ces deux bases, les fonctions de corrélation d'amas sont rappelées dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Le choix du support énergétique (BE) impose le nombre de potentiels effectifs d'interactions à  $n$  corps (ECI) et donc le nombre minimal de composés dans (BS). La troncature doit ensuite être vérifiée sur des composés supplémentaires.

- Pour la base  $BE_1$ , il y a autant d'ECI que de composés. Il nous a donc fallu tester la convergence de la troncature sur d'autres composés qui n'apparaissent pas dans les tableaux IV.3 et IV.4. Nous avons choisi les structures  $MoNi_4$  (voir figure IV.1).

- Pour la base  $BE_2$ , on a 8 variables ECI et 11 composés pour les déterminer. Nous avons ainsi pu vérifier que la troncature était suffisante (en choisissant 8 composés parmi les 11, on peut toujours retrouver l'énergie des 3 autres).

### - 3 - Résultats.

Le tableau IV.5 compare les potentiels de multiplets obtenus avec les deux bases  $BE_1$  et  $BE_2$  pour les composés présentés dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Les ECI permettent ensuite de recalculer les énergies des composés (voir tableau IV.6) mais aussi de calculer les énergies de désordre dans ces différentes bases grâce à la relation explicite :

$$E_{dis.} = V_0 + V_1\xi_1 + V_2^1(\xi_1)^2 + V_3^1(\xi_1)^3 + V_4^1(\xi_1)^4 \\ + V_2^2(\xi_1)^2 + V_3^2(\xi_1)^3 + V_4^2(\xi_1)^4 + V_1^3(\xi_1)^4 + V_2(\xi_1)^5 + V_6(\xi_1)^6 \\ + V_2^3(\xi_1)^2 + V_2^4(\xi_1)^2$$

( $\xi_1$  est la fonction de corrélation de point :  $\xi_1 = 2c - 1$  pour l'alliage  $Au_cNi_{1-c}$  voir tableaux IV.3 et IV.4).

La figure IV.4 montre que les deux bases  $BE_1$  et  $BE_2$  conduisent à des énergies de désordre significativement différentes.

Pour comprendre cet écart, on définit  $BE_1$  *Réd.* comme la base  $BE_1$  à laquelle on enlève les termes de faible poids énergétique. Cette base réduite est ensuite complétée successivement par les termes les termes de paire de troisièmes ( $V_2^3$ ) et quatrièmes voisins ( $V_2^4$ ) (voir le tableau IV.5).

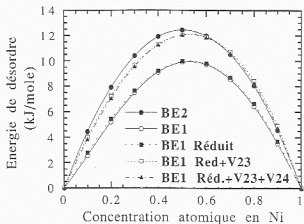


Figure IV.4 : Energie de désordre (mRy) par atome en fonction de la concentration atomique en Ni pour les 5 bases définies dans le tableau V.5.

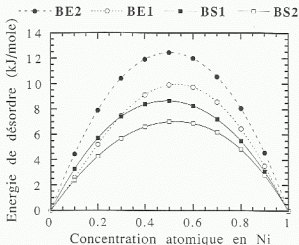


Figure IV.5 : Energies de désordre (mRy) par atome en fonction de la concentration atomique en Ni pour les deux bases  $BS_1$  et  $BS_2$  (incluant la relaxation de volume et la relaxation de sous-réseau). Les deux bases  $BE_1$  et  $BE_2$  sont aussi tracées pour faciliter la comparaison.

Potentiel	$BE_1$	$BE_2$	$BE_1^{Réd.}$	$BE_1^{Réd.+V23}$	$BE_1^{Réd.+V23+V24}$
$V_0$	9.915	12.452	9.973	12.053	12.069
$V_1$	-1.605	-0.205	-1.576	-1.576	-1.576
$V_2^1$	-9.063	-3.421	-8.547	-4.387	-4.186
$V_3^1$	-0.282	0.205	-0.271	-0.271	-0.271
$V_4^1$	-0.213	-0.097	-0.102	-0.102	-0.097
$V_2^2$	-3.007	-2.924	-2.951	-2.951	-2.924
$V_3^2$	1.826	—	1.847	1.847	1.847
$V_4^2$	0.601	—	—	—	—
$V_4^3$	1.617	—	1.627	-0.453	0.382
$V_5$	0.061	—	—	—	—
$V_6$	0.150	—	—	—	—
$V_2^3$	—	-5.141	—	-4.160	-4.377
$V_2^4$	—	-0.869	—	—	-0.869

Tableau IV.5 : Comparaison des potentiels obtenus selon la base utilisée (les énergies sont exprimées en kJoule/mole).

Composé	Réf.	$BE_1$	$BE_1^{Réd.}$	$BE_2^{Réd.} + V_2^1$	$BE_1^{Réd.} + V_2^3 + V_2^4$
$AuNi$ ( $L1_0$ )	11.283	11.416	11.396	11.396	11.416
$AuNi$ ( $ch^{40}$ )	11.231	11.097	11.194	11.194	11.097
$AuNi$ ( $L1_1$ )	14.603	14.603	14.653	14.653	14.603
$Au_2Ni$ ( $MoPt_3$ )	8.095	8.391	8.305	8.305	8.251
$AuNi_2$ ( $MoPt_2$ )	10.299	10.786	10.169	10.169	10.282
$Au_3Ni$ ( $L1_2$ )	9.171	8.550	9.022	9.022	9.026
$AuNi_3$ ( $L1_2$ )	8.607	8.961	8.481	8.481	8.485
$Au_3Ni$ ( $DO_{22}$ )	8.095	8.391	8.305	8.305	8.251
$AuNi_3$ ( $DO_{22}$ )	8.830	8.801	8.995	8.995	8.941

Tableau IV.6 : Energies de formation (kJoule/mole) déduites du tableau V.3. La colonne "Réd." correspond aux calculs LMTO avec une relaxation de volume. La base  $BE_2$  n'est pas indiquée sur ce tableau puisque le schéma d'inversion dans cette base met en jeu autant d'inconnues que de données d'entrée.



La prise en compte de la paire de troisièmes voisins ( $V_2^3$ ) est principalement responsables de l'écart entre les deux bases  $BE_1$  et  $BE_2$ .

Dans le schéma d'inversion de *Connolly et Williams* et dans le cas de l'AuNi, l'énergie de désordre dépend donc du choix du support énergétique. Nous allons maintenant montrer qu'il existe une autre contribution tout aussi importante.

Plaçons nous dans un support énergétique simple où on ne considère que les interactions en premiers voisins jusqu'au tétraèdre (voir le tableau IV.2). On va choisir les deux supports structuraux :

$BS_1$  : contenant les deux structures  $L1_2$  ( $Au_3Ni$  et  $AuNi_3$ ) de réseau de Bravais cubique simple et la structure  $L1_0$  ( $AuNi$ ) tétragonale simple.

$BS_2$  : contenant les structures  $DO_{22}$  ( $Au_3Ni$  et  $AuNi_3$ ) tétragonale corps centré et la structure  $L1_0$  ( $AuNi$ ) tétragonale simple.

Les relaxations de volume de ces réseaux peuvent être effectuées comme dans les paragraphes précédents mais, compte tenu des symétries, on peut aussi inclure des relaxations de sous-réseau. Par exemple pour une symétrie tétragonale, il faut calculer l'énergie pour différentes valeurs du rapport  $c/a$  définissant la maille. Dans ce cas on a une double minimisation de l'énergie par rapport aux grandeurs  $a^2c$  (caractérisant le volume de la maille) et  $a/c$  caractérisant la relaxation de sous-réseau.

Les énergies de formation des composés calculées selon cette double minimisation sont portées dans le tableau suivant<sup>1</sup> :

$\Delta E$ (kJoule/mole)	$AuNi_3$	$AuNi$	$Au_3Ni$	$Ni_4$	$Au_4$
$BS_1$	8.596	11.285	9.159	0	0
$BS_2$	7.977	9.079	6.521	0	0

Tableau IV.7 : Energies de formation (kJoule/mole) calculées dans les deux bases  $BS_1$  et  $BS_2$  en tenant compte des relaxations de volume et de sous-réseau.

Cela conduit aux potentiels de multiplets du tableau IV.8.

<sup>1</sup> Le rapport  $c/a$  de la structure  $L1_0$  relaxée dans le chapitre III vaut 0.90, le calcul LMTO donne un rapport de 0.91.

$ECI$ (kJoule/mole)	$V_0$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$
$BS_1$	8.67062	0.28150	-8.46375	-0.28150	-0.20688
$BS_2$	7.02913	-0.7280	-6.80925	0.72800	-0.21987

Tableau IV.8 : Potentiels d'interaction de multiplets (kJoule/mole) correspondant au tableau IV.2.

On peut remarquer que le signe de  $V_1$  change ce qui a des répercussions sur la dissymétrie des courbes d'énergie de désordre. Comme  $\Delta E(Au_4) = 0$  et  $\Delta E(Ni_4) = 0$ , on a seulement 3 potentiels indépendants ( $V_0 = -(V_2 + V_4)$  et  $V_1 = -V_3$ ).

Ces potentiels d'interactions permettent de calculer les énergies de désordre associées. La figure IV.5 montre l'évolution de l'énergie de désordre dans ces deux bases  $BS_1$  et  $BS_2$  (cela est aussi comparé aux résultats obtenus dans les bases  $BE_1$  et  $BE_2$ ). C'est dans la base  $BS_2$  que l'énergie de désordre est la plus faible. C'est en effet dans cette base que la relaxation de réseau est la mieux prise en compte (dans la base  $BS_1$ , la structure  $L1_2$  est cubique simple et seule la relaxation de volume peut être introduite).

Pour utiliser le schéma d'inversion de Connolly et Williams dans le cas d'alliages à fort effet de taille, il faut donc tenir compte du mieux possible des relaxations de réseau. Pour cela, on peut par exemple utiliser des composés de faible symétrie et minimiser l'énergie en appliquant des déformations successives à la cellule de calcul. Deux types de relaxations sont distingués : la relaxation de volume et la relaxation de sous-réseau.

Il est aussi nécessaire de bien choisir le support énergétique que l'on utilise. Dans ce travail, l'énergie de désordre la plus faible (qui traduit le mieux la réalité) a été obtenue pour un support énergétique simple et une base structurale qui nous offre suffisamment de degrés de liberté pour prendre en compte certains effets de relaxation. Elle va par la suite nous permettre d'utiliser la méthode CVM pour calculer l'entropie configurationnelle. Il est bien évident que ce choix est perfectible : d'après notre critère, il faudrait faire une recherche exhaustive des bases (structurales et énergétiques) pour trouver celles qui minimisent l'énergie de désordre. Nous verrons que les choix qui ont été fait ci-dessus donnent néanmoins de bons résultats quant à la détermination de la lacune de miscibilité.

### C] Calcul de l'entropie configurationnelle par CVM.

L'entropie configurationnelle d'un alliage binaire substitutionnel résulte de l'existence, dans l'ensemble canonique, des  $C_{Na}^{Na+Na}$  combinaisons possibles lorsqu'on place  $Na$  atomes

A et Nb atomes B sur un réseau rigide de  $Na + Nb$  sites (ou des  $2^{Na+Nb}$  combinaisons dans l'ensemble grand-canonique).

Plusieurs méthodes ont été développées pour estimer l'énergie libre configurationnelle  $F_{conf} = -kT \ln Z_{conf}$  (voir par exemple *Frenkel, 1991*). Une de ces méthodes consiste à utiliser des théories de champs moyen. Pour ce faire, il faut choisir un support énergétique compatible avec la structure du système. Les plus simples sont le traitement de *Bragg et Williams* (champ moyen de point) et le traitement quasichimique qui permet d'utiliser des amas (par exemple la paire) mais ils ne tiennent pas en compte des connexions de réseau définies à l'intérieur de l'amas choisi.

C'est ce dernier point qui peut être introduit grâce à la méthode variationnelle en amas (CVM) développée par *Kikuchi (1974)*.

L'entropie de configuration s'exprime comme la somme "d'entropies" d'amas partiels contenus à l'intérieur d'un amas maximum. La précision de la méthode augmente avec la taille de l'amas maximum (les températures critiques sont par exemple de mieux en mieux approchées, voir *Finel, thèse*). Pour une solution solide fcc substitutionnelle, le tétraèdre régulier apparaît en général suffisant pour décrire les propriétés entropiques<sup>1</sup>. Dans cette approximation :

$$S_{conf} = -k \left[ 2 \sum_{i,j,k,l} \mathcal{L}(\omega_{ijkl}) - \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \mathcal{L}(y_{ij}^{\alpha\beta}) + \frac{5}{4} \sum_i \sum_{\alpha} \mathcal{L}(x_i^{\alpha}) \right]$$

où  $\omega_{ijkl}$ ,  $y_{ij}^{\alpha\beta}$ ,  $x_i^{\alpha}$  correspondent respectivement aux probabilités de tétraèdre, de paire et de point<sup>2</sup>.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  représentent les sites du tétraèdre (ces sites sont tous occupés lorsque l'amas est un tétraèdre, c'est pour cela que l'on n'a pas de double indice pour  $\omega$ ). La fonction  $\mathcal{L}$  est définie sur l'intervalle  $[0,1]$  par  $\mathcal{L}(X) = X \ln(X)$ .

Le code informatique utilisé dans cette thèse a été développé au LTPCM par *C. Colinet*. Il a été appliqué avec succès à de nombreux alliages de métaux de transition et au système Ni-Al par *Bessoud (1989)* ainsi qu'à la détermination du diagramme de phase complexe Ni-Ti et à la stabilité relative des carbures de métaux de transition type NaCl.

## D) Diagramme de phase

L'énergie libre vibrationnelle est calculée dans le cadre du modèle de *Debye*. Plus précisément, d'après *Moruzzi et al. (1988)* :

<sup>1</sup> Un octaèdre régulier permettrait de tenir compte des interactions entre premier et second voisin d'un atome.

<sup>2</sup> Ces probabilités sont reliées entre elles par des équations de réduction.

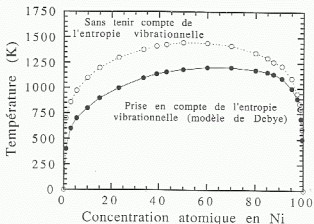


Figure IV.6 : Diagrammes de phases calculés à partir d'une méthode LMTO sans et avec un terme d'entropie vibrationnelle.

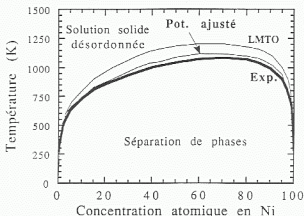


Figure IV.7 : Diagrammes de phases calculés à partir d'une méthode basée sur des calculs LMTO et à partir d'un potentiel interatomique ajusté. Le diagramme de phase expérimental de Massalski (1991) est aussi reproduit.

$$F_{vib.} = \frac{9}{8} k_B \Theta_D - k_B T [D(\Theta_D/T) + 3Ln(1 - \exp(-\Theta_D/T))]$$

où  $D$  est la fonction de Debye et  $\Theta_D$  est la température de Debye à la température  $T$ . Pour simplifier le calcul, nous avons considéré :  $\Theta_D \simeq (\Theta_D)_0$  (température de Debye à température nulle).

Le module de compressibilité est estimé grâce à l'équation d'état de Murnaghan à partir des courbes Energie-Volume. Les valeurs obtenues sont :  $\Theta_D^{Au} \simeq 222$  K,  $\Theta_D^{Ni} \simeq 435.5$  K et pour les composés :  $\Theta_D^{AuNi} \simeq 248.5$  K,  $\Theta_D^{AuNi} \simeq 287.6$  K et  $\Theta_D^{AuNi} \simeq 355$  K. Ces résultats sont proches de ceux que l'on peut déduire du chapitre III à partir de l'équation de Moruzzi et al. :

$(\Theta_D)_0 \simeq 41.63 (r_0 B/M)^{1/2}$  (où  $M$  est la masse moléculaire en g/mole,  $r_0$  est en unité atomique et  $B$  en kbar).

La courbe  $\Theta_D(c_{Ni})$  a la même concavité que pour le potentiel ajusté du chapitre III. Cette concavité est principalement imposée par la variation importante de la masse moléculaire ( $B$  varie seulement d'environ 5 % alors que la masse moléculaire varie d'un rapport supérieur à 3).

La prise en compte de l'entropie vibrationnelle est importante puisqu'elle a pour conséquence d'abaisser d'environ 250 K la lacune de miscibilité (voir la figure IV.6). Elle augmente aussi d'une façon notable la dissymétrie de la courbe.

La figure IV.6 montre que la lacune calculée a une température critique qui est supérieure d'environ 150 K à la lacune expérimentale (Massalski, 1990). La très forte dissymétrie du diagramme expérimental est bien retrouvée.

Pour faire un lien avec le chapitre III, il est logique de se demander quel diagramme de phase d'équilibre découlerait du potentiel empirique ajusté. En effet, à partir de la courbe donnant l'énergie de formation de l'alliage complètement désordonné, il est possible d'extraire des potentiels effectifs de multiplets  $V_i$  ( $i=0, \dots, 4$ ) (ici on considérera la même base énergétique que pour les calculs LMTO).

Un traitement identique à celui appliqué aux calculs LMTO (prise en compte des entropies vibrationnelle et configurationnelle) peut ensuite être utilisé pour obtenir le diagramme de phase.

Le résultat obtenu est présenté sur la figure IV.7. La température critique est seulement à environ 50 K de la température expérimentale et la dissymétrie est encore une fois bien respectée.

Il faut bien être conscient que les deux approches, à partir du LMTO ou à partir du potentiel ajusté, sont fondamentalement différentes. La qualité de l'ajustement du potentiel est primordiale dans la méthode empirique et suppose que l'on a tenu compte des effets d'ordre.

L'effet de taille dans un mélange désordonné va introduire des distorsions inhomogènes qui ne pourront pas être prises en compte par des calculs LMTO mais qui le sont lorsqu'on utilise un potentiel interatomique et des méthodes de relaxation numériques.

Il faudrait donc pouvoir transférer les résultats des méthodes précises (par exemple le LMTO) qui prennent correctement en compte les effets d'ordre, à des potentiels interatomiques simples qui permettent d'estimer les distorsions locales du réseau (par exemple à partir de relaxations numériques). Le travail présenté ici a montré que le potentiel ajusté sur les métaux purs était très proche des résultats LMTO. Le problème qui reste à résoudre consiste à trouver un moyen pour extraire les interactions hétéroatomiques directement à partir des calculs LMTO.

### III Diagramme de phase contraint

#### A) Généralités

Nous allons nous placer dans le cadre d'un modèle simple décrit dans un article de revue de Chiang et Johnson (1989). Le traitement est restreint à un alliage substitutionnel cubique binaire (ou pseudobinaire de composants A et B) qui possède une lacune de miscibilité. La lacune est décrite en l'absence de contrainte par un modèle de solution régulière<sup>1</sup>. Géométriquement, le système considéré correspond à un empilement de deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  en couches minces sur un substrat. On suppose qu'il y a cohérence complète avec le substrat dans le plan  $(x,y)$  qui définit l'interface. Les deux couches  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent relaxer le long de  $z$  qui est la direction de croissance. Pour simplifier les calculs d'élasticité, les interfaces sont supposées rester planes<sup>2</sup>. La dépendance en température des paramètres de réseaux et des constantes élastiques est négligée.

Deux méthodes équivalentes peuvent être utilisées pour obtenir les trois inconnues du problème (les compositions des phases  $c_\alpha$ ,  $c_\beta$  et la fraction volumique  $f_v$  de la phase  $\beta$ ).

<sup>1</sup> La dissymétrie très importante du diagramme Au-Ni ne peut donc pas être prise en compte.

<sup>2</sup> Des calculs équivalents sont développés pour la symétrie sphérique (Johnson et Voorhees, 1987).

La première consiste à minimiser l'énergie totale (chimique et élastique) du système en respectant les contraintes de conservation de la masse (Larche, 1988).

La seconde approche que nous utilisons ici consiste à utiliser directement les conditions d'équilibre thermique, mécanique et chimique.

Pour l'équilibre mécanique, on doit avoir :

$$\nabla \bar{\sigma}^{\nu} = 0$$

où  $\bar{\sigma}^{\nu}$  correspond au tenseur des contraintes pour les deux phases  $\nu = \alpha, \beta$ .

L'équilibre chimique est traduit par l'égalité des potentiels de diffusion :

$$M^{\alpha}(T, \bar{\sigma}^{\alpha}, c^{\alpha}) = M^{\beta}(T, \bar{\sigma}^{\beta}, c^{\beta}).$$

La température  $T$  est supposée identique dans tout le système.

Avec les hypothèses précédentes, les deux équations se simplifient en :

$$RT \ln \left( \frac{c^{\alpha}(1 - c^{\beta})}{c^{\beta}(1 - c^{\alpha})} \right) + 2\Omega(c^{\beta} - c^{\alpha}) - 2V\eta(\sigma_{\alpha} - \sigma_{\beta}) + Y_A V m (e_{\alpha}^2 - e_{\beta}^2) = 0$$

$$RT \ln \left( \frac{1 - c^{\alpha}}{1 - c^{\beta}} \right) + \Omega(c^{\alpha} + c^{\beta})(c^{\alpha} - c^{\beta}) + 2V\eta(c^{\alpha}\sigma_{\alpha} - c^{\beta}\sigma_{\beta}) + Y_A V (e_{\alpha}^2 - e_{\beta}^2) = 0$$

où  $\Omega$  est le paramètre de solution régulière,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $\eta$  mesure la variation des paramètres de réseaux avec la concentration :  $a(c) = a_A(1 + \eta c)$  et  $m$  la variation du module élastique effectif en fonction de la concentration :  $Y(c) = Y_A(1 + mc)$ . Le module élastique dépend de l'orientation du dépôt. Pour les trois orientations considérées ici (Cahn, 1962) :

$$Y_{100} = (c_{11} - c_{12})(c_{11} + c_{12})/c_{11}$$

$$Y_{110} = 2(c_{11} + c_{12})(c_{11} - c_{12} + 3H/4)/(2c_{11} + H)$$

$$Y_{111} = (c_{11} - c_{12} + H)(c_{11} + 2c_{12})/(c_{11} + 2H/3)$$

$$\text{avec : } H = c_{12} + 2c_{44} - c_{11}$$

Les contraintes qui s'exercent sur les deux phases s'écrivent :

$$\sigma_{\nu} = e_{\nu} Y_{\nu}^{\text{orient.}}$$

Les déformations sont mesurées par rapport au paramètre du substrat  $a_S$  :

$$e_{\nu} = -(a(c^{\nu}) - a_S)/a_S = -(e_0 + \eta c^{\nu})$$

avec  $e_0 = -(a_A - a_S)/a_S$ .

Dans ce modèle, les contraintes et les déformations sont indépendantes de la fraction volumique des phases et les deux équations d'équilibre couplées sont résolues par rapport aux concentrations  $c^{\alpha}$  et  $c^{\beta}$ . La règle des phases de Gibbs est vérifiée<sup>1</sup> et les lignes de

<sup>1</sup> Ce qui n'est pas vrai dans le cas général d'un système cohérent (Johnson et Voorhees (1987) et Johnson et Chiang (1988)).

domaines (qui séparent les domaines monophasés des domaines biphasés) sont confondues avec les extrémités conodes. Pour trouver les limites de domaine, il suffit donc de poser  $c^\alpha = c_0$  ou  $c^\beta = c_0$ ,  $c_0$  étant la composition de l'alliage.

Chiang et Johnson (1988) étudient un autre système qu'ils appellent non contraint. Il correspond au cas où aucune force extérieure n'agit sur le système (le substrat n'intervient plus car les épaisseurs sont supposées suffisantes). Comme on impose la cohérence entre les phases, les états élastiques des phases sont liés.  $\epsilon_\alpha$  et  $\epsilon_\beta$  dépendent de  $f_v$  et on ne peut plus découpler les deux équations d'équilibre de l'équation de conservation de masse :  $(1 - f_v) c_\alpha + f_v c_\beta = c_0$ . Dans ce cas, les extrémités des conodes et les limites de domaines ne coïncident pas et dépendent de la composition globale de l'alliage.

Pour le système contraint, lorsque les constantes élastiques sont identiques ( $m=0$ ), la lacune de miscibilité est définie par l'équation :

$$T = \frac{2(\Omega - Y_A V \eta^2)(1/2 - c_0)}{R \ln[(1 - c_0)/c_0]}.$$

Elle est donc symétrique et le point critique (pour lequel la transition de phase au refroidissement est du second ordre) se situe à  $c_0 = 0.5$  :  $T_c = (\Omega - Y_A V \eta^2)/2R$  (cette équation est identique à celle de Cahn, 1961).

La variation des constantes élastiques introduit un déplacement de  $T_c$  et par conséquent une dissymétrie qui n'existait pas dans l'état non contraint (modèle des solutions régulières).

On peut déterminer par un traitement en perturbation la limite de métastabilité (et tracer la courbe spinodale) qui est donnée par<sup>1</sup> :

$$T_S = c_0(1 - c_0) [2\Omega - 2\eta^2 V Y_A (1 + m c_0) - 4V Y_A m \eta (c_0 + \eta c_0)] / R$$

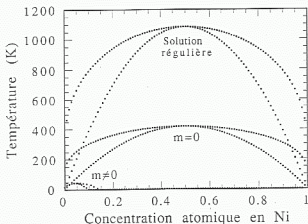
Cette relation permet de retrouver pour  $m=0$  la température critique et en la différenciant, on obtient une équation du second degré qui permet d'obtenir, pour un  $m$  quelconque, la concentration correspondant à la température critique.

## B) Application au cas de l'Au-Ni.

Les paramètres de réseaux et les constantes élastiques sont identiques à ceux du chapitre III (tableaux III.1, 2, 3). L'état de référence est l'Au pur. Le volume par mole de sites du réseau est  $V = 1.02 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  et la variation des paramètres de réseaux est définie

<sup>1</sup> Attention, la publication originale contient un certain nombre d'erreurs...





**Figure IV.8 :** Evolution du diagramme de phase de solution régulière (en haut) lorsqu'on rajoute (voir texte) uniquement la variation des paramètre de réseau des deux phases avec la composition (au milieu) et lorsqu'on ajoute aussi la variation des modules élastiques effectifs (en bas à gauche). Les spinodes sont estimées dans le cadre d'un modèle en perturbation.

par :  $\eta = -0.136$ . Les modules élastique effectifs sont reportés dans le tableau suivant :

	$Y_{100}$	$Y_{110}$	$Y_{111}$
Au	5.89	17.71	20.27
Ni	17.41	37.52	40.81
m	1.95	1.12	1.01

Tableau IV.9 : Evolution des constantes élastiques effectives en  $10^{10}$  MPa et du paramètre  $m$  décrivant leurs évolutions en fonction de la concentration.

On remarque que les modules effectifs des deux matériaux diffèrent beaucoup et leurs variations ne peuvent pas être négligées dans les calculs ( $m$  est grand). Les phases riches en Au vont coûter moins d'énergie élastique que les phases riches en Ni. Pour ce qui est des orientations, le coefficient d'anisotropie de Zener est plus grand que 1 ce qui entraîne :  $Y_{111} > Y_{110} > Y_{100}$ . La contribution élastique pour une orientation 100 sera plus faible que celles des orientations 110 et 111.

La figure IV.8 représente la courbe de solution régulière qui se rapporte à l'état non contraint ( $T_c \simeq 1083$  K) pour l'orientation (100) puis celle correspondant à la prise en compte uniquement des variations des paramètres de réseaux ( $m = 0$ ,  $T_c \simeq 416$  K) enfin celle qui inclue à la fois les variations des paramètres de réseaux et des contributions élastiques ( $T_c \simeq 42$  K).

La prise en compte de chacun des effets a pour conséquence de diminuer la température critique<sup>1</sup>.

Lorsque  $m=0$ , le diagramme est symétrique conformément aux prédictions du paragraphe III.A. La variation des constantes élastiques avec la composition déplace la lacune vers le côté riche en Au (plus favorable du point de vue élastique) et diminue encore la température critique.

Cet exemple nous a permis de montrer, sous des hypothèses certes contraignantes, que la lacune de miscibilité du système Au-Ni est considérablement modifiée par l'adjonction de contraintes de cohérence induites par un substrat d'Au. Il est bien évident que lors d'une croissance épitaxiale, tous les mécanismes de relaxation de l'énergie élastique (adaptation du paramètre du substrat, dislocations ou défauts variés, géométrie des phases ...) vont nous éloigner de cette contrainte idéale. De plus les particularités, spécifiques à la surface,

<sup>1</sup> Pour les orientation 110 et 111, l'effet de variation de paramètre est suffisant pour faire disparaître complètement la lacune de miscibilité

des interactions énergétiques (évoquées dans le chapitre II) n'ont pas été introduites (Liu et Wynblatt, 1991 et du Plessis, 1991).

Enfin les considérations cinétiques nécessitent des recuits pour être sûr que l'on a atteint l'équilibre.

#### IV Elaboration d'une solution solide métastable contrainte par épitaxie sur un substrat.

Comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre II, l'Au et le Ni peuvent être codéposés en régulant indépendamment les deux vitesses de consigne. Une surface d'Au(001) est choisie comme substrat initial (voir la préparation dans le chapitre I). Les vitesses de dépôt sont progressivement modifiées pour créer une couche d'adaptation entre l'Au pur et l'alliage final.

La caractérisation RHEED du dépôt de la couche d'adaptation n'est pas complète (voir prochainement Marty et al., 1992), elle permettra de suivre en continu pendant le dépôt la relaxation de réseau en surface : la technique d'analyse d'images nous donnant précisément la distance entre les raies et leurs largeurs.

A la température ambiante, il est possible de déposer une couche épaisse de solution solide (nous nous sommes arrêtés à environ 1000 Å mais on peut certainement aller au delà) qui conserve l'orientation (001) du substrat tant que la composition moyenne en Ni reste inférieure à 30 %. On qualifiera cette couche de monophasée. Le diagramme RHEED garde les symétries de la surface fcc Au(001) initiale mais le paramètre de réseau change pendant le dépôt. Les expériences de diffraction X de surface en incidence rasante confirment ce comportement en montrant que la couche d'adaptation ne correspond pas à un seul pic de diffraction mais à un fond continu. Le dépôt de solution solide n'est pas cohérent avec le substrat et l'état de contrainte est probablement complexe.

Au delà d'une composition de 30 % en Ni, le dépôt devient clairement diphasé : deux séries de raies qui correspondent à des compositions riches Ni et riches Au apparaissent sur le diagramme RHEED.

L'évolution avec la température du domaine monophasé semble intéressante : le chauffage à 150 °C de la surface de la solution solide contenant 20 % de Ni conduit à des variations d'intensités et à des renflements des raies du diagramme RHEED qui traduisent des modifications de la surface. Ensuite à 300 °C, le diagramme RHEED retrouve des raies plus fines sans modulation d'intensité. A cette température, il est possible de faire

croître un alliage contenant 30 % de Ni qui reste monophasé<sup>1</sup>. Ces phénomènes sont à relier avec prudence au comportement du volume (notamment à la notion de décomposition spinodale) et nécessiteraient une étude complète.

Nos résultats sont conformes à ceux de *Khan et Francombe (1965)* qui ont évaporé à 400 °C des solutions solides contenant 15 % de Ni sur des substrats NaCl avec une technique de pulvérisation. Des mesures de diffraction électronique ont montré que des recuits à environ 500 °C donnaient successivement les précipitations des structures :  $Au_3Ni$  et  $AuNi$ .

Ils est remarquable de constater que la mise en ordre ou la précipitation se produisent en quelques minutes alors qu'en volume, il faut parfois plusieurs jours de recuit pour parvenir aux mêmes phénomènes.

Avec les couches minces épitaxiées par jets moléculaires, la précipitation des phases riches Ni et riches Au est pratiquement "explosive", la distribution des phases dans le plan de la surface dépend fortement des mécanismes de formation des précipités (voir *Stanley et Ostrowsky, 1985*).

Des expériences de mélange ionique de multicouches métalliques par faisceau d'hélium ont permis à *Tsaur et Mäenpää (1981)* d'obtenir des solutions solides sursaturées jusqu'à 75 % en Ni. La précipitation de ces échantillons commence à 300 °C ce qui illustre le fait que la stabilité thermique dépend fortement du mode de préparation utilisé (et des états de contrainte).

## V Conclusions.

La première partie de ce chapitre était consacrée à la détermination de la lacune de miscibilité du système Au-Ni. Le calcul de l'énergie libre a été effectué de deux façons.

- Tout d'abord en utilisant le schéma d'inversion de *Connolly et Williams*. Les interactions énergétiques sont calculées dans le cadre de la méthode LMTO et permettent d'introduire (du moins en partie) les relaxations homogènes (de volume et de sous réseau) qui découlent de la grande différence de taille des éléments. La relaxation de sous-réseau est d'autant mieux prise en compte que l'on choisit des composés de faible symétrie (ayant le plus grand nombre de degrés de libertés). Nous avons mis en évidence avec le calcul de l'énergie de désordre que le choix du support énergétique (qui nous permet de définir les interactions)

<sup>1</sup> C'est à partir de cette surface que l'on peut ensuite déposer une couche épaisse de Ni(001) et vérifier la ségrégation de l'Au (voir le chapitre II).

est aussi un paramètre important. Une étude complémentaire concernant ce point semble nécessaire : on pourrait par exemple rechercher si une taille croissante de l'amas maximal permet de mieux en mieux tenir compte des interactions élastiques à longue portée. Le schéma proposé ne permet pas d'introduire les relaxations locales (hétérogènes) dans le matériau.

- La deuxième méthode utilise les interactions énergétiques déduites du chapitre III. Elles permettent avec l'aide des relaxations numériques de calculer correctement les relaxations de réseau (même locales). Par contre, les tendances à l'ordre sont complètement imposées par l'ajustement des potentiels interatomiques initiaux et notamment par les moyennes effectuées sur les paramètres des éléments purs qui nous ont servi à définir les interactions hétéroatomiques.

Une amélioration des méthodes de calcul consisterait à combiner les deux approches que nous avons suivies dans ce chapitre, en utilisant un potentiel interatomique (pour les espèces de même nature et surtout pour les termes croisés) directement transféré à partir d'une méthode *ab initio* (par exemple la méthode LMT0). Cela permet de considérer correctement toutes les contributions électroniques intervenant dans la cohésion. Ce potentiel pourrait ensuite être utilisé dans les techniques classiques (relaxation numérique, dynamique moléculaire ou méthodes Monte Carlo) afin de traiter précisément les effets élastiques.

L'addition des contributions entropiques configurationnelles (approximation CVM) et vibrationnelles (approximation de Debye) a montré que ces deux approches conduisent à des lacunes de miscibilité proches de la lacune expérimentale. En particulier, elles reproduisent bien la dissymétrie et la température critique du diagramme.

La seconde partie du chapitre s'est intéressée à la modification du diagramme d'équilibre lorsqu'on impose une cohérence complète entre le substrat et la solution solide. Dans le cadre du modèle simple qui a été utilisé, les paramètres de réseau ainsi qu'un module élastique effectif sont supposés varier linéairement avec la composition et les interactions chimiques sont traitées dans l'approximation des solutions régulières.

Si l'on contraint le système à être complètement cohérent avec un substrat d'Au, la lacune de miscibilité disparaît presque complètement. L'effet d'une contrainte épitaxiale semble donc jouer un rôle important dans ce type de système.

Ce calcul correspond à un cas limite de la réalité expérimentale. Dans le cas général d'un dépôt élaboré par épitaxie par jets moléculaires, il est difficile de savoir si on a atteint l'équilibre thermodynamique, de plus l'hypothèse de cohérence totale sur le substrat n'est généralement obtenue que pour les faibles épaisseurs (avant la création des dislocations destinées à compenser le désaccord paramétrique).

La troisième et dernière partie a décrit des expériences préliminaires d'épitaxie de solutions solides sursaturées et monophasées, de même orientation qu'un substrat d'or (001).

Ces expériences peuvent conduire à l'étude de la stabilité thermique des échantillons et permettre une comparaison entre l'évolution structurale de la surface (mesurée *in situ* par RHEED et spectroscopie Auger) et celle du volume sous-jacent (mesurée par rayon X ou microscopie électronique).

Le dépôt est en état de contrainte plane (bien que l'on n'ait pas une cohérence complète avec le substrat) et à l'équilibre, on peut rechercher des phénomènes de décomposition spinodale en milieu anisotrope (Essery et Ball, 1991).

Enfin, l'étude des propriétés magnétiques de ces couches semble intéressante puisqu'on peut changer la concentration en Ni de 0 à 30 % dans la solution solide et rechercher quelle est la part de l'effet de taille dans les propriétés magnétiques.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV :

- . Andersen O.K., Jepsen O. et Sob M., Electronic Structure and its Applications,  
Vol. 283 of Lecture Notes in Physics Ed. Yussouf M.,  
Springer Verlag, Berlin (1987) page 1-57.
- . Besoud A., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, Sept. 1989.
- . Bose S.K., Kudrnovsky J., Jepsen O. et Andersen O.K., Phys. Rev. B **45** (1992) 8272.
- . Cahn J.W., Acta metall. **9** (1961) 795.
- . Cahn J.W., Acta metall. **10** (1962) 179.
- . Colinet C., Hicter P. et Pasturel A., Phys. Rev. B **45** (1992) 1571.
- . Connolly J.W.D. et Williams A.R., Phys. Rev. B **27** (8) (1983) 5169.
- . du Plessis, Surf. Sci. Lett. **250** (1991) L279.
- . Esery R.L.H. et Ball R.C., Europhys. Lett. **16**(4) (1991) 379.
- . Finel A., Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie. Contribution à l'étude des effets d'ordre dans le cadre du modèle d'Ising : états de base et diagramme de phase. Paris, date non indiquée.
- . Khan I.H. et Francombe M.H., J. Appl. Phys. **36**(5) (1965) 1699.
- . Gauthier F., Ducastelle F. et Giner J., Phil. Mag. **31** (1975) 1373.
- . Hohenberg P. et Kohn W., Phys. Rev. **136** (1964) 864.
- . Johnson W.C. et Voorhees P.W., Metall. Trans. A **18A** (1987) 1213.
- . Johnson W.C. et Chiang C.S., J. Appl. Phys. **64** (1988) 1155.
- . Khan I.H. et Francombe M.H., J. Appl. Phys. **36**(5) (1965) 1699.
- . Kikuchi R., J. Chem. Phys. **40** (1974) 1071.  
voir aussi les références données dans Colinet et al. (1992).
- . Koku W. et Sham L.J., Phys. Rev. **140** (1965) 1133.
- . Kudrnovsky J. et Drchal V., Solid State Commun. **70** (1989) 577.
- . Kudrnovsky J. et Drchal V., Phys. Rev. B **41** (1990) 7515.
- . Larche F.C., Solid State Phenomena **3&4** (1988) 205.
- . Le D.H., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble Avril 1990.
- . Liu Y. et Wynblatt P., Surf. Sci. Lett. **250** (1991) L732.
- . Lu Z.W., Wei S.H., Zunger A., Prota-Pessoa S. et Ferreira L.G., Phys. Rev. B **44** (1991) 512.
- . Lu Z.W., Wei S.H. et Zunger A., Phys. Rev. B **45** (1992) 10314.
- . Moruzzi V.L., Janak J.F. et Williams A.R., Calculated Electronic Properties of Metals,  
(New York, Pergamon). Page 1.
- . Moruzzi V.L., Janak J.F. et Swartz K., Phys. Rev. B **37** (1988) 790.
- . Murnaghan F.D., Finite deformation of an Elastic solid, Wiley, New York (1951).
- . Paxton A.T., Methfessel M et Polatoglou, Phys. Rev. B, **41** (1990) 8127.

- . Sanchez J.M. et de Fontaine D., Phys. Rev. B 17 (1978) 2926.
- . Sigli C. et Sanchez J.M., Acta Metall. 36 (1988) 367.
- . Sluiter M. et Turchi P.E.A., Phys. Rev. B 40 (1989) 11215.
- . Stanley H.E. et Ostrowsky N., On growth and form, NATO Series E :  
Applied Sciences Vol. 100 Kluwer (1986). ISBN 90-247-3234-4.
- . Takizawa S., Terakura K. et Mohri T., Phys. Rev. B 39 (1989) 5792.
- . Terakura K., Oguchi T., Mohri T. et Watanabe K., Phys. Rev. B 36 (1987) 2169.
- . Tsaur B.Y. et Mäenpää M., J. Appl. Phys. 52(2) (1981) 728.
- . Wood D.M. et Zunger A., Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 1501.
- . Zunger A., Wei S.H., Ferreira L.G. et Bernard J.E., Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 353.



## CONCLUSION GÉNÉRALE DE LA THESE

Un des objectifs de ce travail était de réaliser, par épitaxie par jets moléculaires, des interfaces et des multicouches métalliques de "bonne qualité cristalline", le travail présenté ici constitue l'aboutissement des tous premiers résultats d'un thème de recherche nouveau dans le laboratoire.

Dans le premier chapitre, nous avons étudié la croissance du Ni sur les trois orientations les plus denses de l'Au.

Pour y parvenir, nous avons utilisé des suites d'épitaxies qui se sont avérées intéressantes :

- Elles nous ont tout d'abord permis de discuter les conditions d'application des modèles géométriques simples, de verrouillage et de lignes invariantes.
- Ensuite, elles nous ont servi à découvrir toute une série d'orientations nouvelles :

$$\text{Fe}(211) // \text{Au}(110), \text{Cr}(211) // \text{Au}(110).$$

Les reconstructions Au(100) - (1x5) et Au(110) - (1x2) ont pu être étudiées *in situ*. On a montré que l'on peut obtenir par évaporation des surfaces de qualité comparable à ce que l'on obtient lors de cycles d'érosion et de recuits de surfaces monocristallines. Ce travail pourra être poursuivi ultérieurement par des analyses d'images pour estimer le désordre topologique induit par la croissance (par exemple la transition ordre-désordre de l'orientation (110)).

La surface dense Au(111) est la plus souvent étudiée car elle peut être obtenue par grossissement de grains de films minces sous ultra vide. Nous avons choisi ici une voie inhabituelle (par croissance sur du Co) qui nous a permis de tester le critère de la ligne invariante. La qualité de cette surface est bien inférieure à celle des orientations (100) et (110).

En ce qui concerne l'étude du dépôt de Ni sur ces surfaces d'Au :

- Pour la surface Au(100), la croissance du Ni est pseudomorphe dans les premiers stades du dépôt avec une interdiffusion (ou un mélange atomique) qui reste localisée sur les premiers plans de l'interface. Pour des épaisseurs de Ni plus importantes, la seconde orientation (110) du Ni apparaît.

Pour la surface Au(111), le dépôt de Ni possède une orientation (111) non désorientée par rapport au réseau initial. L'état de contrainte dans cette couche est rapidement relaxé.

- L'épitaxie du Ni sur la surface (110) de l'Au est plus complexe : les deux réseaux sont en coïncidence pour une direction (il peut néanmoins exister des défauts qui n'apparaissent pas avec le RHEED) mais il existe un très fort désordre orientationnel dans les autres directions. Ce dépôt n'a pas encore été complètement caractérisé.

Cette étude nous a aussi permis de réaliser :

- Des multicouches pseudomorphes : Au/Ni(001) et Co/Au(001) (le Co ayant une structure bcc métastable).
- Des multicouches Fe(211)/Au(110)<sup>1</sup>.

Une partie du **second chapitre** a été consacrée au problème de la ségrégation d'équilibre. Si l'effet de tension superficielle prédomine (comme dans le cas du Cu-Ni), l'élément le plus tensioactif ségrège et les modèles de paires semblent suffisant pour décrire semi-quantitativement les profils de concentration (hamiltonien d'Ising). Nous avons effectué des simulations Monte Carlo dans lesquelles la variation du potentiel effectif de paires a été estimée dans le cadre du modèle de King et Donnelly (1984).

Une décroissance monotone ou oscillante découle du signe de l'énergie d'interchange (et donc de  $\Omega$ ).

L'effet de taille peut avoir des conséquences importantes sur la ségrégation comme l'illustre le cas du Ni-Pt où, selon les faces considérées on aboutit à une ségrégation de Ni ou de Pt pour une même concentration volumique (ce cas se produit lorsque les tensions de surface sont voisines). Il semble donc qu'il soit nécessaire d'aller au delà des modèles d'élasticité continue si l'on veut avoir une information quantitative fiable.

La ségrégation dynamique, étudiée dans la seconde partie du chapitre, a été décomposée en deux étapes. La première aboutit à la création de la quantité de matière qui va ségrégier : l'Au dans la solution solide Au-Ni sous contrainte ou l'As au dessus de la couche de Fe (phénomène de réactivité interfaciale). La seconde étape correspond à la formation continue pendant le dépôt de cette couche. Les forces motrices du phénomène sont identiques à celles de la ségrégation d'équilibre. La ségrégation est localisée au niveau de l'interface et l'incorporation est faible. Les dépôts s'effectuent à 300 K pour le Ni et à l'ambiante pour l'As. La cinétique de réorganisation des atomes qui "remontent" à la surface est très rapide et une étude précise des mécanismes mis en jeu semble particulièrement intéressante. Dans le cas de l'As, la ségrégation s'accompagne d'une mise en ordre de la surface du substrat d'Au.

Une modélisation fiable du phénomène d'épitaxie nécessite l'utilisation d'un potentiel interatomique réaliste. Nous avons utilisé dans le **troisième chapitre**, aussi bien pour les métaux purs que pour les liaisons hétéroatomiques, la fonctionnelle des liaisons fortes dans l'approximation du second moment qui possède quatre paramètres ajustables.

<sup>1</sup> Il est probable que l'on puisse aussi réaliser aussi les multicouches Cr(211)/Au(110) ou Fe(211)/Cr(211).

Une première partie a été consacrée à la méthode que nous avons choisie pour déterminer les paramètres du système Au-Ni.

– Pour les éléments purs, les données d'entrée sont la distance de premiers voisins, l'énergie de cohésion et le module de compressibilité. Le paramètre qui fixe la décroissance du terme attractif de bande est supposé garder la valeur qu'il possède en interactions de premiers voisins (pour cela, une constante élastique est utilisée comme donnée d'entrée supplémentaire). La qualité de ces ajustements a été testée à 0 K sur les constantes élastiques, les énergies de formation de lacunes, les tensions et les relaxations de surface. Parmi ces grandeurs, les constantes élastiques  $c_{44}$  et les tensions de surface calculées semblent toujours trop faibles par rapport à l'expérience. Cela est à mettre sur le compte de la simplicité de la forme du potentiel choisi. Les autres grandeurs testées sont bien reproduites par le potentiel.

– Pour les interactions hétéroatomiques, les paramètres sont définis par des moyennes des termes des éléments purs.

La solution solide Au-Ni a été très étudiée expérimentalement et permet de tester efficacement le choix de la moyenne. Nous avons étudié la solution solide désordonnée à 0 K à partir de relaxations numériques. Les potentiels interatomiques choisis décrivent très bien les mesures expérimentales de propriétés chimiques telles que les énergies de formation des allages pour toute l'étendue de concentration (ainsi que le cas de la dilution infinie) et de propriétés topologiques : écarts par rapport à la loi de Vegard ou distributions partielles de distances en premiers voisins.

Nous avons montré que la tendance à l'hétérocoordination du potentiel était due à l'effet de frustration topologique imposée par le réseau (fort effet de différence de taille).

Ces simulations nous ont aussi permis de prédire (les mesures n'ont pas encore été effectuées) la discrétisation des volumes des sites tétraédriques et leurs évolutions avec la concentration.

Enfin, la variation des constantes élastiques avec la concentration a pu être déterminée et comparée avec succès aux rares mesures existantes.

Le comportement en température mettant en jeu l'anharmonicité du potentiel (qui n'a pas été introduite dans l'ajustement initial) a pu être testé par des simulations de dynamique moléculaire. Pour les éléments purs, les températures de fusion sont trop faibles, ainsi que les coefficients de dilatation, l'enthalpie de fusion et les chaleurs spécifiques du solide et du liquide. Les valeurs obtenues sont néanmoins réalistes et suggèrent qu'il faudrait augmenter la portée des interactions du potentiel.

Une seconde partie a été consacrée à l'étude de quelques propriétés statiques des

multicouches métalliques.

La tendance au mélange dans les multicouches pseudomorphes (001) est énergétiquement défavorable à 0 K (tout au moins pour une structure idéale de 25 plans d'Au et de 5 plans de Ni). Des expériences de dynamique moléculaire ou de simulation Monte Carlo seraient nécessaires pour introduire la température dans le calcul et pour comprendre l'influence des contraintes sur la miscibilité des deux éléments (le chapitre suivant nous permettra de préciser ce problème).

La périodicité du maillage du Ni(110) sur le substrat d'Au(100) pourrait aussi être étudiée, elle permettrait de comprendre quelle est la stabilisation énergétique induite par le maillage et quel est le rôle du substrat.

L'orientation des réseaux (de type cube sur cube) des multicouches Au(111)/Ni(111) a été prédite par nos calculs puis confirmée par les expériences. D'une façon plus générale, on peut tracer les courbes de variation de l'énergie de deux dépôts d'orientation quelconque en fonction de la désorientation des substrats (analogie avec les travaux sur les joints de grains). Ces calculs peuvent être effectués à partir de cellules de simulation sans condition périodique (gros amas) dans lesquelles on ne considère, pour le calcul de l'énergie, que les atomes centraux (de coeur) qui ne ressentent pas les effets de bord.

Enfin, nous avons regardé quelle pouvait être l'influence du désordre interfacial sur les constantes élastiques effectives d'une multicouche. Nous avons montré que divers types de relations épitaxiales (conduisant à différents désordres topologiques) peuvent être à l'origine d'effets d'anomalie élastique. Ces calculs illustrent le fait qu'une caractérisation structurale poussée est primordiale dans ce type d'étude.

Le quatrième et dernier chapitre de la thèse a été consacré à la détermination de la lacune de miscibilité du système Au-Ni. Le calcul de l'énergie libre a été effectué de deux façons.

- Tout d'abord en utilisant le schéma d'inversion de *Connolly et Williams*. Les interactions énergétiques sont calculées dans le cadre de la méthode LMTO et permettent d'introduire (du moins en partie) les relaxations homogènes (de volume et de sous-réseau) qui découlent de la grande différence de taille des éléments. La relaxation de sous-réseau est d'autant mieux prise en compte que l'on choisit des composés de faible symétrie (ayant le plus grand nombre de degrés de libertés). Nous avons mis en évidence avec le calcul de l'énergie de désordre que le choix du support énergétique (qui nous permet de définir les interactions) est aussi un paramètre important. Une étude complémentaire concernant ce point semble nécessaire : on pourrait par exemple rechercher si une taille croissante de l'amas maximal permet de mieux en mieux tenir compte des interactions élastiques à longue portée. Le

schéma proposé ne permet pas d'introduire les relaxations locales (hétérogènes) dans le matériau.

- La deuxième méthode utilise les interactions énergétiques déduites du chapitre IV. Elles permettent avec l'aide des relaxations numériques de calculer correctement les relaxations de réseau (même locales). Par contre, les tendances à l'ordre sont complètement imposées par l'ajustement des potentiels interatomiques initiaux et notamment par les moyennes effectuées sur les paramètres des éléments purs qui nous ont servi à définir les interactions hétéroatomiques.

Une amélioration des méthodes de calcul consisterait à combiner les deux approches que nous avons suivies dans ce chapitre, en utilisant un potentiel interatomique (pour les espèces de même nature et surtout pour les termes croisés) directement transféré à partir d'une méthode *ab initio* (par exemple la méthode LMT0). Cela permet de considérer correctement toutes les contributions électroniques intervenant dans la cohésion. Ce potentiel pourrait ensuite être utilisé dans les techniques classiques (relaxation numérique, dynamique moléculaire ou méthodes Monte Carlo) afin de traiter précisément les effets élastiques.

L'addition des contributions entropiques configurationnelles (approximation CVM) et vibrationnelles (approximation de Debye) a montré que ces deux approches conduisent à des lacunes de miscibilité proches de la lacune expérimentale. En particulier, elles reproduisent bien la dissymétrie et la température critique du diagramme.

La seconde partie du chapitre s'est intéressée à la modification du diagramme d'équilibre lorsqu'on impose une cohérence complète entre le substrat et la solution solide. Dans le cadre du modèle simple qui a été utilisé, les paramètres de réseau ainsi qu'un module élastique effectif sont supposés varier linéairement avec la composition et les interactions chimiques sont traitées dans l'approximation des solutions régulières.

Si l'on contraint le système à être complètement cohérent avec un substrat d'Au, la lacune de miscibilité disparaît presque complètement. L'effet d'une contrainte épitaxiale semble donc jouer un rôle important dans ce type de système.

Ce calcul correspond à un cas limite de ce qui peut être observé expérimentalement. Dans le cas général d'un dépôt élaboré par épitaxie par jets moléculaires, il est difficile de savoir si on a atteint l'équilibre thermodynamique, de plus l'hypothèse de cohérence totale sur le substrat n'est généralement obtenue que pour les faibles épaisseurs (avant la création des dislocations destinées à compenser le désaccord paramétrique).

La troisième et dernière partie a décrit des expériences préliminaires d'épitaxie de solutions solides sursaturées et monophasées, de même orientation qu'un substrat d'or (001).

Ces expériences peuvent conduire à l'étude de la stabilité thermique des échantillons et permettre une comparaison entre l'évolution structurale de la surface (mesurée *in situ* par RHEED et spectroscopie Auger) et celle du volume sous-jacent (mesurée par rayon X ou microscopie électronique).

Le dépôt est en état de contrainte plane (bien que l'on n'ait pas une cohérence complète avec le substrat) et à l'équilibre, on pourrait rechercher des phénomènes de décomposition spinodale en milieu anisotrope.

Enfin, l'étude des propriétés magnétiques de ces couches semble intéressante puisqu'on peut changer la concentration en Ni de 0 à 30 % dans la solution solide et rechercher quelle est la part de l'effet de taille dans les propriétés magnétiques.

## LISTE DES ANNEXES

### ANNEXE 1 :

Profilométrie Auger de multicouches métalliques.

### ANNEXE 2 :

Discretisation de l'équation d'advection-diffusion.

### ANNEXE 3 :

Méthode d'analyse factorielle.

### ANNEXE 4 :

Relaxation numérique et dynamique moléculaire.

### ANNEXE 5 :

Détermination des constantes élastiques.



## PROFILOMÉTRIE AUGER DE MULTICOUCHES MÉTALLIQUES

## I Introduction

L'analyse de spectrométrie Auger est souvent précédée d'une érosion ionique qui permet d'étudier des échantillons qui ont été exposés à l'atmosphère. Cela peut servir, par exemple, à identifier les espèces qui ségrègent lors d'une fracture, à analyser la surface des catalyseurs ...

Les processus mis en jeu dans l'érosion ionique sont nombreux et ne seront pas détaillés ici (voir les revues de Briggs et Seah, 1988 et Walls, 1988). Les ions incidents communiquent progressivement leur énergie cinétique au cours d'une suite de collisions primaires avec la cible ce qui peut donner lieu à l'éjection des atomes de la cible ou de l'ion lui-même. L'atome déplacé au cours d'une collision primaire peut aussi entraîner des collisions appelées secondaires (voir la figure ci-dessous). Compte tenu de nos énergies de travail, inférieures à 1.5 keV, il n'y aura pas une implantation importante des ions dans la surface et le ralentissement des atomes sera élastique et d'origine nucléaire (Lindhard et al., 1963).

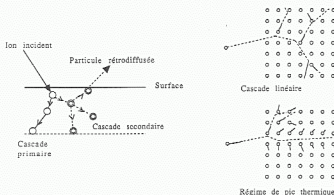


Figure 1: Définitions des cascades primaires et secondaires et des modes de cascade linéaire et de pic thermique.



La profilométrie Auger couple l'acquisition du signal Auger avec l'utilisation d'un faisceau d'ions pour abraiser la surface. Elle est souvent utilisée pour étudier les profils de composition de structures multicouches. Nous allons montrer quels sont les ingrédients nécessaires à l'interprétation des signaux Auger. Nous nous cantonnerons toujours aux faibles périodes qui constituent la limite de résolution en profondeur de la méthode.

Deux systèmes très différents seront étudiés :

- les multicouches Fe/Ti, où la résolution en profondeur diminue lentement avec l'épaisseur érodée. Nous montrerons qu'une méthode de déconvolution permet d'accéder à une estimation semi-quantitative des concentrations.
- les multicouches Ni/C où, au contraire, le signal s'amortit très vite en fonction de l'épaisseur érodée. Nous proposerons un modèle simple pour tenir compte de cette perte de résolution rapide.

Les expériences permettront de dégager une méthodologie pour éviter les artefacts et les erreurs d'interprétation. Nous finirons en discutant le cas du système Au/Ni où des expériences récentes ont étudié la profilométrie d'alliages désordonnés.

## II Profilométrie des multicouches Fe/Ti où les constituants ont un comportement similaire vis-à-vis de l'érosion.

Applied Surface Science 47 (1991) 127-138  
North-Holland

127

# An Auger depth profile analysis of a sputtered Fe-Ti multilayer structure

J. Eymery

*Centre d'Études Nucleaires, Département de Recherche Fondamentale, Service de Physique, Groupe de Métallurgie Physique, 85X,  
38041 Grenoble Cedex, France*

C. Senilou, J.C. Joud

*Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (UA n° 29 CNRS), ENSEEG, BP 72,  
38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France*

and

A. Chamberod

*Centre d'Études Nucleaires, Département de Recherche Fondamentale, Service de Physique, Groupe de Métallurgie Physique, 85X,  
38041 Grenoble Cedex, France*

Received 17 July 1990; accepted for publication 11 September 1990

A deconvolution process is used to discuss the peak-to-peak height curves obtained during the depth profile analysis of a sputtered Fe-Ti multilayer sample. The modifications induced by the inelastic mean free path, the roughness and the mixing effect are taken into account and enable more accurate information to be obtained on the main constituent signals. In addition, the positions of the C, O and Ar impurities are analysed.

### 1. Introduction

The depth profiling technique is now generally used with AES and XPS analysis. It has become an established method for controlling the quality of multilayer periodicity, the spatial distribution of impurities or the diffusion process. Some interesting results concerning structural aspects at the interfaces or chemical segregation may be obtained. But all of these techniques measure the surface composition after sputtering has taken place, and the experimental and physical requirements can seriously affect the estimation of the composition profiles (especially at interfaces where there are strong concentration gradients [1]).

It is quite difficult (see, for example, ref. [2]) to take into account simultaneously the different fac-

tors in order to obtain the original distribution of concentration  $c$  with depth  $z$ ,  $c = f(z)$ , with appropriate (analytical or numerical) treatment of the measured data. It requires calibrating  $c$  as a function of signal  $I$  and  $I$  as a function of  $z$  by introducing the concept of depth resolution (with the contribution of instrumental factors, sample characteristics and radiation-induced effects). In certain cases, dynamic effects such as preferential sputtering, surface diffusion or equilibrium segregation have to be considered.

In this paper, the discussion is restricted to the interpretation of the as-measured Auger signal because, for the experimenter, it is the most direct information (but sometimes misleading). To illustrate this point, a few crater-depth profiles of Fe-Ti multilayer samples produced in our labora-

tories were deconvolved. This process provided information on the relative position of the different elements, the fine structure of the interfaces and the limitations of the method. First, however, comments are made on the choice of system and the various components that must be included in the calculus. This is followed by a description of the numerical method used and, finally, an example of a deconvolution procedure.

## 2. The Fe-Ti system and the parameters to be considered

The effects of the measuring process are generally not given enough attention: large distortions in detailed depth profiles can arise from two main sources, one extrinsic (instrumental) and the other intrinsic (inherent in the material and in the physical method of investigation). Owing to the fact that a large number of phenomena are necessary to interpret the depth profile, it is necessary to choose a system for which (i) instrumental factors are well controlled and (ii) physical properties (used in AES analysis) are not too different, so that matrix effects can be avoided. This chapter shows that the Fe-Ti system is very appropriate with respect to (i) and (ii) (a detailed analysis will be used to isolate three main factors which explain the differences between the real and the observed profiles).

(i) Depth scale calibration may be carried out using a large enough multilayer period by measuring the time used to cross one layer (the depth of which has been determined by X-ray or RBS measurement). The sputtering rate depends on a wide variety of parameters (kept as stable and reproducible as possible), including the nature of the elements to be pulled out, the surface characteristics, in particular geometry and flatness, the sputtering conditions such as the nature, energy and dose of incident ions. Because these parameters are not always well controlled, the values found in the literature for iron and titanium with Xe ions at 1.0 keV are rather scattered but the general tendency is to predict an Fe sputtering yield twice as big as Ti. For the present study, the observed values are nearly the same.

The ion beam focalization and the geometry of the experiments can be set to give an idealized crater profile assuming a trapezoidal cross section (see fig. 1 and note the scale). In such a case, the analysed spot is small compared with the size of the bottom layer. The exact position of the spot is fundamental (fig. 2): if it is slightly off-centre it will lead to damping (which may be not symmetrical) and deviation from the horizontal of the mean line of the signal. Both could be attributed to the projection effect on the surface of the analysis spot (of diameter  $d_a$ ) during erosion and to the loss of instrumental depth resolution  $\Delta z$ :  $\Delta z/z = 2d_a/\Delta D$  where  $\Delta D$  is the diameter of the top sample layer minus the diameter of the bottom of the crater. This damping is sometimes assigned to interface roughness or to atomic mixing effects [2], but such explanations need not to be considered in the present case because damping was eliminated by using appropriate experimental settings as explained below.

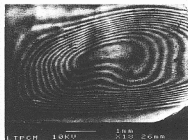
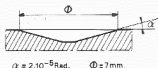


Fig. 1. SEM image of a crater (similar to the secondary one observed in the Auger analyser). The Fe and Ti layers (around 50 Å) are strongly contrasted, which is explained by the attack geometry (see the distances). The incidence angle of the Xe ions implies asymmetry of the concentric circles.

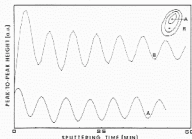


Fig. 2. Importance of the position of the analysed spot. If it is not precisely centred at the bottom of the crater (upper part of the figure), the layer oscillations are diocymmetrically damped and the signal is quickly lost (typically in this figure after 9 periods), when the spot is correctly centred (lower part of the figure), the signal is symmetric and a large number of oscillations are observed (10 without damping with a thickness period of  $\lambda = 50$  Å and an energy of 1.5 keV).

The right position of the analysed spot, set with electronic deflectors (and with the help of a secondary electron image), is then verified by the lack of this damping effect (deflectors must be used with care so as not to distort and diminish the signal too much). Therefore the multilayer structure may be useful in accurately determining the intersection point of the three lines defined by the electron beam, the ion gun and the detector, particularly before studying samples which are not sufficiently contrasted.

As can be shown by HREM [7], the initial surface roughness of the glass substrate is smoothed off by the numerous alternating depositions. Also, initial roughness imperfection does not increase  $\Delta z$  as a function of depth, contrary to some works [2] which assume that the initial roughness amplifies redeposition, resputtering or shadowing effects. The thicker samples can be removed from the substrate and, on the bonded side, the roughness effect is combined with sample-substrate interactions, then the free surface must preferentially be chosen to apply a deconvolution procedure.

(ii) The contribution to the Auger signal of an

element  $i$  of the analysed surface is approximated as follows:

$$I_i = \frac{I_i^0}{\lambda_i} \int_0^\infty R_i(z) C_i(z) \exp(-z/\lambda_i) dz, \quad (1)$$

where  $I_i^0$  is the intensity of an elemental bulk standard;  $\lambda_i$  is the inelastic mean free path (IMFP) of the Auger electron and characterizes the sampling depth;  $R_i$  is the backscattering factor containing both primary and backscattered electron contributions ( $R_i = 1 + J/I$  where  $I$  and  $J$  are the Auger electron yields excited by primary and backscattered electrons, respectively).

In the case where an atom is embedded in a matrix of two types of elements, there is a matrix effect due both to the escape depth and to the backscattering on the surroundings. The IMFP is the most important factor in quantifying the Auger signal. But with the strong composition gradients in the multilayers, the variation in electronic excitation density resulting from the backscattering effect may be large between elements of very different atomic numbers. It is thus important to verify that this effect, which is difficult to correct, can be ignored.

Considering the escape depth, both Penn's analysis [3] and Seah and Dench's compilation [4] give relatively identical results (for Penn's model: Ti(418 eV),  $\lambda = 8.5$  Å; Fe(703 eV),  $\lambda = 9.4$  Å). The calculation for the backscattering factor was performed by Ichimura et al. [5] by applying a Monte Carlo technique. The values of the correction factor for Auger electrons with an ionization energy  $E_p$  (with primary electron energy  $E_p = 1.5$  keV with a normal incidence) are for Ti( $E_p = 418$  eV) and Fe( $E_p = 703$  eV) 1.42 and 1.36, respectively (the relative difference is only about 4.5%).

### 3. Formalism and numerical method

#### 3.1. General remarks

It is assumed that the effects responsible for the distortions of the measured depth profiles can be integrated into a single response function  $r(q)$  (for example, a peaked function that must fall quickly to zero on both sides of its maximum,

typically in a distance range less than the thickness of a bilayer).

If  $s(q)$  is the real signal ( $I(z)$  for example) to be extracted from a measured signal  $m(q)$ , the convolution of the two functions  $r(q)$  and  $s(q)$  is:

$$m(q) = (r * s)(q) = (s * r)(q) \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} r(q) s(q - \tau) d\tau.$$

In the discrete case of the application,  $s(i)$  may be represented by its sampled values  $s_j$  at equal intervals and:

$$m_j = (r * s)_j = \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} s_{j-k} r_k. \quad (2)$$

$N$  is the finite extent of the response function.

Fig. 3 illustrates eq. (2). For a technical reason, the  $N$  values of  $r_k$  are stored in wrap-around order. This means that the first half of the array  $r_k$  contains the response function at positive times, while the second half contains the response function at negative times, counting down from the highest element of  $r_k$  (for a more visual explanation, see fig. 3 and the bottom of fig. 4).

Deconvolution is the process of eliminating from ( $m_i$ ) the influence of a known response function ( $r_i$ ): it is implicitly assumed that this function does not change between two points  $s_i$  and  $s_j$  ( $i \neq j$ ). As explained above, it is supposed

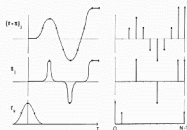


Fig. 3. Example of the convolution (or deconvolution) of two functions according to eq. (2). The signal  $s(i)$  is convolved with a response function  $r(i)$ , the left part showing the continuous measured function and the right part the discretely sampled function. Note that  $(r)$  is stored in wrap-around order (see text for definition).

to be the case in the Fe-Ti system because the IMFP, mixing and backscattering effects are nearly the same for each element.

The resolution methods of eq. (2) are varied. This equation leads to simultaneous linear equations in the "time" (or composition domain) but this direct method wastes computer time and leads to solution instabilities. The Fast Fourier Transform (FFT) renders the problem almost trivial: the transform of the known convolution is simply divided by the transform of the response to get the transform of the deconvolved signal. But if the original convolution has lost all information at one frequency, reconstruction is impossible (division by zero). This process is generally quite sensitive to noise in the input data and an additional process of optimal filtering must be used (this point will be discussed later).

The selected solution is to use an iteration procedure described by Van Cittert [9] based on the recursion formula (written for the continuous case and a normalized response function):

$$s^{(i)}(t) = s^{(i-1)}(t) + (r * s)(t) \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} s^{(i-1)}(\tau) r(t - \tau) d\tau, \quad (3)$$

where  $s^{(i)} = (r * s)(t)$  and  $s^{(i)}$  is the  $i$ th approximation of the signal to be extracted.

The convergence cannot be treated in a general manner [10]. Nevertheless, with the present choice of functions (detailed hereafter) and in the absence of noise, convergence is achieved quite rapidly. For a finite iteration number  $n$ , the method is equivalent to the use of a filter and the best value of  $n$  may be determined by studying the convergence.

Two main difficulties must still be overcome. First, the presence of noise does not enable a large number of iterations to be obtained (an interesting study is developed in ref. [11]). Without any data manipulation, a noise amplification phenomenon favours some frequencies and perturbs the deconvolution. This problem can be considerably alleviated by smoothing the data (for instance with an FFT procedure). Secondly, the boundary effects must be eliminated, either by considering an integer number of periods, or by padding the data with a number of zeros on one end.

These two points may be estimated by evaluating the quantities:

$$\Delta_i = \sum_{k=N_i}^{N_i} (s_k^{(i)} - s_k^{(i-1)})^2, \quad (4)$$

where the interval  $[N_i, N_i]$  is long enough to contain all information (at least one period) without taking into account the boundary effects;

$$D_i = \sum_{k=N_i}^{N_i} [m_k - (r * s^{(i)})_k]^2, \quad (5)$$

where  $m_k = (r * s)_k$  is known and  $(r * s^{(i)})_k$  calculated with (2).

With such quantities, the convergence of the process may be checked; this constitutes the great advantage of the Van Cittert method. The iteration numbers of the deconvolutions presented in section 4 were chosen in order to minimize the two previous parameters which decrease as a function of  $i$  until the noise amplification effect becomes too large. These numbers depend largely on the choice of the response function.

### 3.2. The response function

The IMPF is generally included in (1) with the normalized function:

$$r(t - \tau) = \exp[-(t - \tau)/\lambda_i]/\lambda_i.$$

Such an expression is suitable in (3) and the effect of the mean escape depth will be shown in section 3 with a sampled function.

The etching-induced effect is conventionally defined by a single parameter  $\sigma$ , the standard deviation. This choice is based on experiments (it has been observed that sputtering of a step concentration profile nearly defines a measured error function) and is motivated by the simplifications that it involves: a conventional depth resolution is defined by  $\Delta z = 2\sigma$  (the difference in the depth coordinate between 84% and 16% of the intensity value at a sharp interface). If  $n$  different Gaussian contributions to depth resolution are supposed to be independent, the total depth resolution  $\Delta z$  can be written exactly:

$$\Delta z = \left[ \sum_{j=1}^n (\Delta z_j)^2 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

This point of view is useful to separate constant or depth-dependent contributions. But in the present problem, it is questionable whether such a function really suits the atomic mixing.

Indeed, the recoil mixing results in the generation and slowing down of recoils created either by the incident ions (primary recoils) or later in the development of the cascade. A symmetric function such as a Gaussian one, contradicts (with the energy range in the present study) all the interpretations of ballistic relocation function [12]. Thus, the influence of the response function asymmetry must be studied in order to accurately analyse the profiles (in particular the slopes of the interfaces). To illustrate the importance of this point, an analytic function may be created: fig. 4 shows a response function with a g-curve (centred on zero:  $m = 0$ ) which consists of two Gaussian portions with different standard deviations:

$$x \geq 0: g(x) = aG_{\sigma_1}(x),$$

$$G_{\sigma_1}(x) = \frac{\exp[-(x - m)^2/2\sigma_1^2]}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} \quad (m = 0). \quad (7)$$

$$x < 0: g(x) = bG_{\sigma_2}(x),$$

The constants  $a$  and  $b$  are determined by writing the continuity of  $g(x)$  at  $x = 0$  and the normaliza-

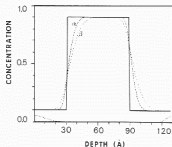


Fig. 4. Convolution of a single layer sandwich ( $\lambda = 60$  Å) with a g-function so that  $\sigma_2/\sigma_1 = 2$ : (a)  $\sigma_1 = 3$  Å,  $\sigma_2 = 6$  Å; (b)  $\sigma_1 = 5$  Å,  $\sigma_2 = 10$  Å. (If the indices are inverted the curves are symmetric to the straight line  $x = 60$  Å.) At the bottom, the function corresponding to (a) is drawn in wrap-around order.

tion:  $\int_0^L \frac{1}{\gamma} g(x) dx = 1$  which leads to taking:  $h = 2/(\gamma + 1)$  and  $a = \gamma b$  with  $\gamma = \sigma_1/\sigma_2$ .

Fig. 4 illustrates the strong asymmetry effect on the slopes and positions of interfaces. The middle of the stairs is shifted to the right-side if  $\sigma_2 > \sigma_1$  (this change is quite similar to the IMFP effect and adds to it) and the apparent top width is significantly decreased. Such asymmetry is sometimes observed on experimental curves and used incorrectly to estimate the diffusion coefficients. It artificially creates a diffusion profile which can lead to misinterpretation, given the small thickness studied.

Up to now, it has been supposed that the centre value  $m$  of eq. (7) is equal to zero, but it cannot be justified with the present hypothesis (energy range and small thickness limit). This mean parameter is correlated with the ion range  $R$  in solids which can be easily calculated with three different techniques (they generally assume an infinite amorphous target which is not the initial state of the sample used in the present study, but channeling and anisotropies will be ignored depending on the radiation effect and the micro-crystallinity in the analysed spot). The first technique uses the linearized Boltzmann equation [14,15], while the second is a Monte Carlo technique (TRIM calculation [16]). Both of these techniques use the Biersack-Ziegler universal potential. The third technique simply consists in choosing a conventional potential [23] and in calculating  $R$  as a function of Lindhard's reduced energy:

$$\epsilon = 4\pi\epsilon_0(E_p a M_2)/[Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)],$$

where  $E_p$  is the primary energy in eV,

$$a = 0.8853 a_0 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} \text{ m},$$

$a_0 = 5.29171 \times 10^{-11} \text{ m}$ ,  $M$  and  $Z$  are the molecular and atomic masses (1 and 2 refer respectively to the ion and to the target). Then a normalized range is defined by

$$\rho(\epsilon) = \int_0^\epsilon \frac{d\epsilon}{S_n(\epsilon) + S_e(\epsilon)}.$$

where  $S_n$  and  $S_e$  are the nuclear and electronic stopping power (depending on the interaction potentials).

Finally, the range is estimated to be

$$R = 3.612 \rho(\epsilon) \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_1 M_2} \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{2/3}}{N} 10^{23} \text{ \AA},$$

where  $N$  is the density (atoms/m<sup>3</sup>). The range  $R_p$  projected on the surface normal is computed with the empirical equation [17]:

$$R_p = R / (0.5\mu + 0.975),$$

$\mu = M_2/M_1$  (i.e. Ti:  $R_p = 0.86R$ , Fe:  $R_p = 0.84R$ ) or with the theoretical model of Schiott [19]. This model predicts for low dimensionless energy  $\epsilon$ :

$$R_p (\mu\text{g/cm}^2) = C_r(\mu) M_2 \left( \frac{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}{Z_1 Z_2} E (\text{keV}) \right)^{2/3},$$

where  $C_r(\mu)$  is a function which tends asymptotically to  $0.092\mu^{-1/3}(1 + 0.9\mu)$  for small  $\mu$ .

Table 1 shows the numerical application of these three methods for the Fe and Ti elements (nuclear and electronic energy losses or stopping powers are taken into account and assumed independent). The projected range of Xe in Ti (with a normal incidence) is slightly larger than that of Xe in Fe. The same types of calculation confirm the fact that Xe must be used instead of Ar if the projected range effect is to be minimized (with Ar ions and for TRIM calculations  $R_p(\text{Ti}) = 34 \text{ \AA}$  and  $R_p(\text{Fe}) = 20 \text{ \AA}$ ).

Consequently, the influence of the  $m$  parameter may be quantitatively estimated. The example of fig. 4 only involves an  $m$ -translation, but if a multicomponent analysis is to be conducted (see section 4), with very different  $m_i$ , the relative positions of the elements are changed (as will be

Table 1

Three methods to compute the projected ion range (in  $\text{\AA}$ ) in the Fe-Ti system: (i) application of Boltzmann equation [16]; (ii) TRIM calculations (see fig. 5 for numerical inputs) (longitudinal straggling is noted in brackets); (iii) Molière potential [24]

	Boltzmann	TRIM	Molière
Ti	27	32 (10)	30
Fe	16	20 (7)	20

Xe ion energy: 1.5 keV with a normal incidence.

shown later, this remark is quite significant in reaching conclusions on the position of impurities in a multilayer).

In conclusion, the study shows the consequences of the asymmetry and mean parameters which are never (to the authors' knowledge) included in a direct numerical deconvolution procedure of multilayer depth profiles. With the experimental data available, it is not possible to ignore recoil implantation which produces a shift and broadening of a given initial profile and cascade mixing which produces mainly broadening. If we had sufficient knowledge of the values of the response function, a fourth-moment analysis of the distribution would statistically define the skewness and the kurtosis (which must be added to the mean and standard deviation parameters). The skewness characterizes the degree of asymmetry around the mean and the kurtosis measures the relative peakedness or flatness of the distribution relative to a normal one. All these quantities are physically meaningful but experimental knowledge of the collisional (and diffusional) mixing effect is not sufficient to take them into account quantitatively. Nevertheless, by using Monte Carlo calculations (TRIM techniques [16]), interesting

information can be obtained on net displacement collisions and on deposited energy distributions (fig. 5) and therefore on the response function as defined later. This method is applicable to a wide range of incident energies, approximately 0.1 keV to several MeV, depending on the mass involved. The lower limit, which is due to the inclusion of binary collisions only, is just under the energy we use in the present study. This approach will be developed in section 4.

## 4. Experimental method, results and discussion

### 4.1. Experimental method

The Auger instrumentation used in the present experiment consists of a single-pass cylindrical mirror analyser (CMA) with a resolution of  $\Delta E/E \approx 0.3\%$  at 2 keV. A coaxial electron gun produces a 2 kV potential with a  $10^{-6}$  A sample current and with an angle of incidence of  $45^\circ$  from the surface normal.

The analysis spot has a diameter of 30  $\mu\text{m}$  and derivative spectra  $N'(E)$  are recorded by applying a modulation voltage of 4 V to the outer cylinder of the CMA.

The depth profiling is obtained by Xe ion bombardment with 1.5 kV acceleration with an incidence of  $45^\circ$  from the surface normal. A double x/y beam deflection capability makes it possible to match analysed and sputtered areas exactly (by optimizing the secondary emission monitored by the CMA). The ion beam is focused to obtain a large, flat-bottomed sputtering crater. This is necessary to obtain an optimum depth resolution and particularly to avoid cone formation and shadowing effects. Bombardment and analysis can be carried out simultaneously to obtain continuous profiles by maintaining the pressure between  $10^{-7}$  and  $10^{-8}$  Torr in the system (radiation-enhanced diffusion will be ignored in this paper). The peak-to-peak heights of the characteristic element energies are successively measured in independent windows for the  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$  Ar(217 eV), KLL C(272 eV),  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$  Ti(419 eV), KLL O(503 eV) and  $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$  Fe(703 eV) transitions and are plotted against the sputtering time. In order to be

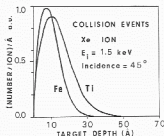


Fig. 5. TRIM calculations [16] for Fe and Ti films. All the cascades produced by 80000 Xe ions ( $E_p = 1.5$  keV and incidence of  $45^\circ$  from surface normal) are followed and the normalized total target displacement of atoms versus sample depth is shown. Note the asymmetry and the mean value discussed in the text. The input parameters of the model are displacement energy (Ti: 19 eV, Fe: 17 eV); binding energy (Ti: 3 eV, Fe: 3 eV) and surface energy (Ti: 1.2 eV, Fe: 1.5 eV).



directly usable in a numerical treatment, the experimental curves are smoothed and divided into regular parts, taking care not to lose too much information (the curves before and after this operation must be nearly superposable).

The analysed samples are grown by triode DC-sputtering by alternately depositing Fe and Ti layers on a water-cooled (temperature is found to be less than 60°C during the process) glass substrate from Fe (99.995%) and Ti (99.95%) targets. This alternate deposition is carried out by feeding either the Fe or Ti target (shielded from one another) and by keeping the deposition rates constant. A turning glass substrate and the sample-to-target distance (close to 60 mm) ensure good planar homogeneity of the thicknesses. The basic vacuum in the chamber is in the range of  $10^{-7}$  Torr and the working argon pressure is  $6.0 \times 10^{-4}$  Torr. A few hours of pre-sputtering heating with a diffuse plasma is provided before deposition.

Samples were prepared in which the two elements where of identical period thickness (15, 45, 60, 80, and 100 Å). The total thickness is sufficient ( $\approx 4 \mu\text{m}$ ) to obtain free samples which spontaneously come off the glass. Depending on the Fe and Ti bulk densities, this leads to an average composition:  $\text{Fe}_{60}\text{Ti}_{40}$ . Only two characteristic thicknesses, 60 and 100 Å, are presented in this paper.

#### 4.2. Results and discussion

Figs. 6 and 7 show some characteristic measured peak-to-peak heights for samples of equal thickness (60 and 100 Å). The contributions of the major elements Fe and Ti are subject to very little damping and the signal may be recorded during about twenty oscillations without decreasing too much ( $\approx 25\%$ ). Thus, the curves shown are assumed to be a good image of the structure of the multilayers and the variation of the depth resolution may be ignored.

The Ar, C, and O impurity compositions at the surface are also well described: a semi-quantitative calculus directly applied to the differential spectra gives Ar (sensitivity = 1.05) and O (sensitivity = 0.5) atomic concentration levels less than 1%. The maximum C level is between 6% and 10%.

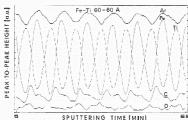


Fig. 6. Measured depth profile of a 60-60 Å Fe-Ti sample: peak-to-peak heights versus sputtering time. Note the Ar signal (experimental conditions of fig. 5). The substrate is on the right side.

but this large value will be discussed later (Fe and Ti Auger sensitivities are equal to 0.23 and 0.44, respectively).

With proper instrument settings, it is possible to observe (fig. 6) oscillations of the Ar signal which prove that Ar is trapped in the Fe and not in the Ti layers. It was first suggested that Ar was trapped in the amorphous layer [20]. Maybe the nanocrystallinity state of Fe or Ti plays a role in that Ar is more or less trapped. However, it must be admitted that a preferential affinity exists between Ar and Fe, since in our samples both Fe and Ti are in the same textured state: the grain size was determined by X-ray scattering to be

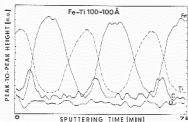


Fig. 7. Measured depth profile of a 100-100 Å Fe-Ti sample: peak-to-peak heights versus sputtering time (experimental conditions of fig. 5). The substrate is on the right side.

lower than the period (even for thicknesses as small as 20 Å).

The delocalized position of O atoms (fig. 6) in the Ti layers originates from the following two factors:

(i) the solubility of O in hcp Ti is very high (existence of a solid solution with a wide composition range from 0 to 35%). On the other hand, the solubility of oxygen in Fe is always very low (< 0.1 at%) even though considerable discrepancies exist between the results obtained by many investigators.

(ii) the O affinity for Ti is well known (and used in vacuum instrumentation). The exothermic energies of formation of the various Ti oxides [22] are well above those of the iron oxides and denote a strong cohesive tendency (for example, after ref. [21]):  $\Delta G_{\text{TiO}}^{\text{form}} = -509$ ,  $\Delta G_{\text{Ti}_2\text{O}_3}^{\text{form}} = -1427$ ,  $\Delta G_{\text{Ti}_3\text{O}_5}^{\text{form}} = -2309$ ,  $\Delta G_{\text{TiO}_2}^{\text{form}} = -869$  kJ mol<sup>-1</sup> at 300 K).

Until now, it has been considered that the O and Ar atoms do not undergo any displacement in the matrix because of the ion beam. This is justified by the fact that Ar is a large atom (compared with O and C), not easily mechanically moved. On the other hand, the chemical stability of titanium oxides explains why oxygen, which is small in size, is not displaced too.

Carbon atoms, however do not belong to the two previous cases. The study of the Auger line shapes proves conclusively that TiC is formed. This result is confirmed by the high chemical affinity of C for Ti. Transition metals do not form stoichiometric compounds with carbon but rather compounds with extensive homogeneity ranges. So, only indicative free energies of formation are available: if it is assumed that the most stable forms are Fe<sub>3</sub>C and TiC, then the free energies of formation [21] at 300 K are respectively -19 and -180 kJ mol<sup>-1</sup>. These values are considerably below those of oxide formation and it can be assumed that TiC may be dissociated in such a way that the C atoms can be trailed along by the incident ions. Simulation of the displacement of a small atom such as boron in a Si target with Ar incident ions has confirmed [24] that the knock-in effect skews the impurity layer toward the interior of the target. Experimental evidence is provided by comparing the free and the bonded sides: the

position of the C peak, which corresponds to the decrease in the Ti signal (figs. 6 and 7), should correspond in the second case to the increasing side (mirror effect). When the sample is turned over, the C peak is always localized around the first position, thus proving that the C profile is moved by the ion beam in relation to the titanium.

The peakedness of this distribution could be the result of the two simultaneous processes: the atomic mixing and the removal of surface layers by ion sputtering. These two combined effects may be described in a balance equation [12] in terms of a relocation function related to the mean number of impurity atoms per incoming ion relocated from a layer ( $x, dx$ ) to a layer ( $x+z, dz$ ). Poor knowledge of this function precludes any quantitative interpretation. It should be noted that it was possible to eliminate carbon by using electron guns in a UHV (10<sup>-11</sup> Torr) evaporation chamber, which suggests that the sputtering preparation is responsible for this contamination.

With regard to the interpretation of the main constituent signals, the experimental results presented in figs. 6 and 7 are affected by several perturbing factors: collisional mixing (assumed to be described by TRIM calculations), electron escape length ( $\lambda \approx 10$  Å with an exponential decrease) and interface roughness. This latter contribution mainly results from three factors: (i) the nanocrystallinity imposed by the production process, (ii) the microroughness due to the ion beam (which should be decreased by the use of sample rotation), (iii) the flatness of the substrate due both to the initial characteristics of the substrate and to the sticking conditions (the residual stress tends to bend the sample). When statistics are good enough (with a large number of analysed "configurations"), the roughness contribution is conventionally fitted to Gaussian curves. This is generally the case for (i) and (ii). The HREM observation [7] of the sample in the present study shows that the standard deviation of (i) is equal to 8 Å with a perpendicular wavelength around 80 Å (it means that this type of roughness is averaged by the measured spot).

Point (iii) depends largely on the experimental procedure and must be carefully introduced. For the sake of simplicity, factors (ii) and (iii), which

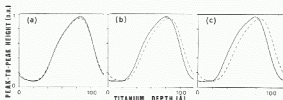


Fig. 8. Deconvolution of Ti profiles when roughness (a), collisional mixing (b) and IMFP (c) effects are taken into account independently. For the sake of comparison we have also plotted the initial peak-to-peak heights (— — —), the period of each layer is 100 Å. The substrate is on the right side.

are difficult to measure but estimated to be small, are ignored.

To check the influence of the separate contributions of roughness, collisional and IMFP effects, deconvolutions were performed taking into account just one effect at a time. This comparison is shown in fig. 8 for a 100 Å elementary period thickness sample. The roughness effect (a) produces mainly a weak increase in the interface slopes. The quite similar collisional (b) and IMFP (c) effects tend to shift the initial dotted curve and to extend the bottom of the Ti signal. This curve compares the collisional mixing of the multilayer with the mean escape depth influence and proves that, with the experimental settings in the present study, these effects lead to nearly the same modifications of the Fe-Ti profile. Such observations explain why profile oscillations are recorded for

very small multilayer periods, for example 45 Å for 1.5 keV and 15 Å for 0.7 keV (no attempt was made to reach the inferior limit).

As the convolution product is associative for the preceding functions, both effects can be taken into account successively (fig. 9). The resulting sharp's shape is fully representative of what is obtained with other thicknesses. The slight initial asymmetry is amplified by the treatment and indicates some differences between the growth modes of the alternating layers; the Ti on Fe interface is sharper than that of Fe on Ti. Some explanations can be formulated in terms of surface energy criteria or of mixing effect during deposition [7] (these points will not be discussed in this paper). To prove such asymmetry, the best experiment is to invert the direction of the analysis: the profile should then be reversed. Unfortunately, the removed side of the sample is generally not good enough for an accurate analysis: the roughness of the glass substrate is not damped at all and some silicide fragments are extracted from the substrate and form tough islands which are not easily

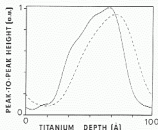


Fig. 9. The three effects of fig. 8 are successively introduced in the calculations. The initial profile is plotted (— — —).

Table 2  
Semi-quantitative interpretation of the as-measured samples

Concentration %	60/60 Å	100/100 Å
Max. Ti	60	68
Min. Ti	13	7
Max. Fe	89	93
Min. Fe	42	35

The sensitivities are assumed to be: Fe: 0.23, Ti: 0.44, C: 0.20, Ar: 1.05, O: 0.5.

sputtered by the ion beam. Consequently, the display of the attack geometry shows the chemical and physical heterogeneities of the surface and does not allow the optimal position of the analysed spot to be determined. However, the general shape was controlled by decreasing the ion energy ( $E_i = 1.0$  keV) for the sample thickness of fig. 9 and by observing the profiles of a  $\text{Fe}_{53}\text{Ti}_{47}$  sample (100 Å Fe/300 Å Ti) after thermal annealing for 60 h at 650 K. These two experiments fully confirm this type of shape with an asymmetry which is even more pronounced. The diffusion process seems to use the preferred way of diffusion resulting from the different slopes of the initial interfaces.

A semi-quantitative interpretation of two derivative signals is summarized in table 2. The peak-to-peak heights in the derivative Auger spectrum represent integral data because they contain contributions from several atomic layers. Moreover, these measurements are sensitive to all the perturbations discussed later. In particular, fig. 9 clearly shows that the real maximum amplitude of the Ti signal is decreased by the analysis.

The  $I(z) = e(z)$  transformation will not be developed in this paper.

## 5. Conclusions

Several important points are revealed in the Fe-Ti system:

- (i) *For the main constituents*, by including the IMFP, the roughness and the mixing depth effect, it was possible to deconvolve the as-measured signal in order to subtract the artefacts of the experimental method. The corrected signal clearly showed a growth asymmetry arising from the production process.
- (ii) *The impurities of the material were studied*, too. The oxygen position in the titanium layers is explained by thermodynamical arguments. The argon modulation concentrated in the iron layers seems to be more difficult to justify. Finally, the C signal position on the depth profile is misleading because this element is trailed into the Ti by the Xe ion beam.

In this system, the AES profiling technique makes it possible to obtain first-rate information

on very small total multi layer thicknesses. The problems of experimental curve interpretation using a deconvolution program based on the iterative method of Van Cittert [9] were also pointed out. The surface topographical evolution and the redeposition, which can affect the accuracy of the depth profiles, were neglected but the general trends (in particular interdiffusion) are well shown.

In a more general way, the present approach must be adapted to detect and to introduce the relevant parameters for properly describing a multilayer system: for example, in the case of heavy and light elements with two very different projected ranges, it is sometimes possible to take into account the mixing effect in the deconvolution procedure by using TRIM calculations [16] as the first approximation of the mixing depth ranges (it will be necessary to define a "local response function"). Two very different mechanisms of mixing can happen: the ballistic mixing with binary collisions and the thermal mixing with a zone of high collision density where the energy is thermalized between all the atoms of a local volume. Experimental studies on bilayers by Johnson et al. [25] have shown the influence of the thermodynamic parameters on the mixing rate in the low temperature regime with high energy ions. The present work shows that multilayers are good materials to test the results of molecular dynamics studies [26] and to choose what mechanism is involved.

## References

- [1] D. Briggs and M.P. Seah, Eds., *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley, New York, 1983). ISBN 047126279X.
- [2] J.P. Petrákian and P. Renucci, *Surf. Sci.* 195 (1988) 151, 160.
- [3] D.R. Penn, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* 9 (1976) 29.
- [4] M.P. Seah and W.A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979) 2.
- [5] S. Ichimura, R. Shimizu and J.P. Langereau, *Surf. Sci.* 124 (1983) L49; R. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983) 1931.
- [6] B. Rodmaer, J. Hillairnet, J. Laugier and A. Chamberod, *J. Phys. (Condens. Matter)* 2 (1990) 95.
- [7] A. Bourret and J.L. Rouvière, *Phil. Mag.* B 62 (1990) 415.
- [8] G.K. Wertheim, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* 9 (1975) 239.

- [9] H.C. Burger and P.H. Van Cittert, *Z. Phys.* 81 (1932) 428.
- [10] W. Ralund, *J. Appl. Cryst.* 4 (1971) 328.
- [11] I.L.J. Madden and J.E. Houston, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3071.
- [12] P. Sigmond and A. Gras-Marti, *Nucl. Instr. Meth.* 168 (1980) 389; 180 (1981) 211; 182/183 (1981) 25.
- [13] J.P. Biersack and W. Eckstein, *Appl. Phys. A* 34 (1984) 73.
- [14] U. Littmark and J.F. Ziegler, *Phys. Rev. A* 23 (1981) 64.
- [15] J.P. Biersack and J.F. Ziegler, *Ion Implantation Techniques* (Springer, Berlin, 1982) p. 122.
- [16] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1 (Pergamon, New York, 1985).
- [17] H. Mannsperger, S. Kalbitzer, F.J. Demond and H. Damjanovich, *Nucl. Instr. Meth.* 209/210 (1983) 49.
- [18] J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Schiott, *Mat. Fys. Medd.* 14 (1963) 33.
- [19] H.E. Schiott, *Radiat. Effects* 6 (1970) 107.
- [20] P. Boher, P. Houdy, R. Barchewitz, J.C. Joud and L.J. van Ijendoorn, 12th INCOM Conf., Cracow, August 1989.
- [21] E.A. Brandes, *Smithells Metals Reference Book* (Butterworth, Washington, DC, 1983), ISBN 0-408-71053.
- [22] G.D. Davis, M. Natan and K.A. Andersson, *Appl. Surf. Sci.* 15 (1983) 321.
- [23] W.D. Wilson, L.G. Haggmark and J.P. Biersack, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 2458.
- [24] S.T. Kang, R. Shimizu and T. Okumai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 18 (1979) 1987.
- [25] W.L. Johnson, Y.T. Cheng, M. van Rossum and M.A. Nicolet, *Nucl. Instr. Meth. B* 7/8 (1985) 657.
- [26] T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, H. Hoeh and R. Benedek, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 579.

### III Profilométrie des multicouches Ni-C où les masses des constituants sont très différentes.

#### A) Introduction.

Les miroirs utilisés comme monochromateurs de rayons X consistent généralement en des empilements réguliers d'éléments lourds (Ni, W ...) et légers (C, Si ...). Les deux paramètres qui ont la plus grande influence sur la réflectivité étant la rugosité de l'interface et la reproductibilité de la périodicité.

La profilométrie Auger permet, entre autre, d'analyser la périodicité des empilements mais l'interprétation des résultats est parfois délicate puisque le signal mesuré est rapidement amorti.

Dans ce paragraphe, on analysera la perte de résolution observée lors de l'érosion en profondeur de multicouches Ni/C constituées par un couple d'éléments lourd et léger. Nous verrons que cette méthode est aussi particulièrement efficace pour extraire la nature chimique des éléments dans chaque couche ainsi qu'à l'interface.

Les échantillons analysés sont produits par le LEP (Laboratoire d'Electronique et de Physique appliquée Philips, France). Les conditions opératoires ont déjà été décrites par Boher et al. (1989). La croissance est contrôlée par ellipsométrie et la caractérisation ultérieure (périodicité, rugosité) consiste essentiellement à mesurer la réflectométrie X des échantillons.

L'acquisition s'effectue au moyen d'un analyseur cylindrique (CMA) dans le mode dérivé (modulation de 4 V) et la mesure des hauteurs pic-à-pic des transitions Auger principales (à 272 eV pour le C et à 61 et 848 eV pour le Ni) nécessite environ une dizaine de secondes. L'érosion en profondeur est obtenue au moyen d'ions Xe avec une tension d'accélération d'environ 1 keV et un angle d'incidence de 45 ° par rapport à la normale à la surface. La résolution optimale est obtenue pour un cratère d'érosion large à fond plat comme dans le paragraphe précédent. Nous avons pris soin de positionner la zone analysée bien au centre du cratère afin d'éviter un amortissement parasite du signal (Eymery et al., 1991). Deux modes de travail peuvent être choisis :

- Soit le bombardement ionique et l'acquisition du signal (hauteurs pic-à-pic) sont conduits simultanément (le signal est ainsi moyenné en profondeur).
- Soit un cache est utilisé pour interrompre le flux ionique pendant l'acquisition.

Les déterminations semi-quantitatives des compositions de surface déduites de ces deux méthodes sont équivalentes car on travaille à des vitesses d'érosion petites (de l'ordre du dixième d'Å par seconde). On peut néanmoins noter de faibles variations des hauteurs

pic-à-pic juste après l'arrêt du flux ionique. La surface semble donc, dans un premier temps, se réorganiser rapidement. Ensuite, les mesures donnent des résultats stables, les cinétiques deviennent beaucoup plus lentes et doivent suivre les phénomènes classiques de diffusion de surface.

Une implantation des ions Xe dans le C se produit progressivement pendant l'expérience<sup>1</sup>. Elle est due à la différence entre les poids atomiques des espèces mises en jeu.

## B] Amortissement du signal.

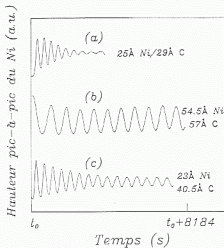
La figure 2 montre quelques courbes caractéristiques d'évolutions des hauteurs pic-à-pic observées pendant l'érosion. Pour une multicouche de faible périodicité totale et d'épaisseur équivalente en Ni et en C, la résolution en profondeur disparaît presque complètement après seulement quelques périodes alors que pour les échantillons plus épais (voir b), la périodicité demeure clairement visible dans l'état stationnaire. Les temps initiaux de ces graphiques ne correspondent pas à la surface de l'échantillon : le spot d'analyse doit être centré et cette opération nécessite l'érosion d'une ou deux couches pour bien localiser le centre de l'impact ionique. En procédant ainsi, l'enveloppe des courbes est symétrique par rapport à la valeur moyenne de l'état stationnaire. Dans le cas contraire, les amortissements des maxima et des minima ne sont plus identiques : cet effet a déjà été observé dans le cas du Fe-Ti.

Le cas (c) montre qu'en gardant une épaisseur de Ni identique à celle du cas (a) et en doublant l'épaisseur de C, on allonge considérablement la durée de l'état transitoire pendant lequel se passe l'amortissement. L'amplitude des oscillations de l'état stationnaire est aussi augmentée par rapport au cas (a).

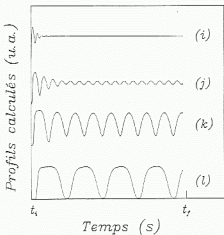
Les explications données à la distorsion de ces profils sont nombreuses, elle comprennent : l'augmentation de la rugosité induite par le faisceau d'ion, l'implantation ionique, le mélange collisionnel, la diffusion induite et l'érosion préférentielle. La rugosité initiale du substrat (faible d'après les mesures de réflectivité) et son évolution pendant l'érosion sera négligée devant les autres effets. Une rugosité plus importante aurait pour conséquence d'amortir encore plus les signaux enregistrés (*Petrakian et Renucci, 1988*).

L'enrichissement en surface du composant ayant le plus petit rendement d'érosion joue un rôle important dans la modélisation de la profilométrie du système Ni-C. Nous avons eu effet pu vérifier sur des couches épaisses que la vitesse d'érosion du C était environ le double de celle du Ni. D'après *Zanderna (1975)* pour un faisceau incident d'ions Xe à

<sup>1</sup> Elle n'était pas mesurable dans le cas du système Fe-Ti.



**Figure 2:** Hauteurs pic-à-pic expérimentales de la transition Auger du Ni de basse énergie (61 eV) obtenues par profilométrie (voir le texte pour les détails pratiques).



**Figure 3:** Profils de Ni calculés selon le modèle présenté dans le texte.  $\Lambda_{(i)} = 8$ ,  $\Lambda_{(j)} = 4$ ,  $\Lambda_{(k)} = 2$  et  $\Lambda_{(l)} = 1$ .



500 eV, les rendements d'érosion (nombre d'atomes arrachés par un ion incident) sont :  $Y_G \simeq 0.17$  et  $Y_{Ni} \simeq 1.2$ . Compte tenu des densités :  $\rho_C \simeq 2.26 \text{ g/cm}^3$  et  $\rho_{Ni} \simeq 8.9 \text{ g/cm}^3$ , le rapport des vitesses est estimé à 1.8. Cette valeur sera utilisée par la suite.

Ho et al. (1976) supposent que le changement de composition a lieu uniquement à l'intérieur d'une couche "altérée" moyenne d'épaisseur  $\delta$  et de densité  $\rho$ .

Un des avantages de ce modèle est qu'il permet de calculer facilement dans le cas d'un alliage homogène la valeur de l'état d'équilibre et la profondeur pour l'atteindre (voir les interprétations de mesures expérimentales faites par Qu et Xie, 1988).

L'équation bilan de masse s'écrit :

$$\rho \delta \frac{\partial C_A^*}{\partial t} = J [-Y_A C_A^* + C_A (Y_A C_A^* + Y_B C_B^*)]$$

$Y_{A(B)}$  représente le rendement d'érosion des éléments A(B) de densité atomique  $\rho$  (supposée commune) et  $J$  est le flux des atomes arrivant sur la surface.  $C_A$  est la concentration atomique dans le volume juste en dessous de la couche  $\delta$ ,  $C_A^*$  est la concentration moyenne dans la couche d'épaisseur  $\delta$ .

Cette expression peut être réécrite en considérant directement la variable de profondeur  $x$  plutôt que le temps  $t$  :

$$\frac{\delta}{Y_A Y_B} \frac{dU^*}{dx} = \frac{1}{U^*} - \left( \frac{C_A}{Y_A} + \frac{C_B}{Y_B} \right)$$

où :  $U^* = Y_A C_A^* + Y_B C_B^*$  (Remarquez que  $\rho$  disparaît dans cette formulation).

Cette équation n'admet pas de solution analytique générale  $C_A^*(x)$  pour un profil initial  $C_A(x)$  mais elle peut être facilement résolue numériquement.

Supposons que la multicouche est décrite initialement par une fonction créneau de période  $\lambda$  et à laquelle correspond le signal maximal  $I_0$ . La résolution numérique des équations montre qu'un régime stationnaire est obtenu d'autant plus rapidement que  $\Lambda = \delta/\lambda$  est petit. Par contre, l'enveloppe des courbes n'est jamais symétrique par rapport à valeur moyenne de l'état stationnaire (sauf pour le cas trivial  $Y_A = Y_B$ ).

La prise en compte de l'effet d'érosion seul ne permet donc pas d'expliquer les profils expérimentaux.

Dans les modèles de cascade linéaire et de pic thermique<sup>1</sup>, un mélange atomique est produit pendant le bombardement ionique et les atomes du substrat sont repositionnés. Cet effet peut être pris en considération par une fonction de relocalisation (Sigmund et Gras-Marti, 1981) qui est très difficile à estimer dans le cas d'une multicouche. La fonction de relocalisation est telle que pour chaque ion arrivant sur la surface :

<sup>1</sup> La cascade linéaire se distingue du pic thermique essentiellement par une densité d'atomes mobiles plus faible (voir la figure 1).

$\rho_A C_A(x) F_A(x, x') dx dx'$  atomes A de densité atomique  $\rho_A$  sont repositionnés de la couche de position  $x$  et d'épaisseur  $dx$  vers la couche de position  $x + x'$  et d'épaisseur  $dx'$ . Elle permet d'écrire l'équation de conservation de masse sous la forme<sup>2</sup> :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - V \frac{\partial C_A}{\partial x} = \int_0^\infty [C_A(x - x') F_A(x - x', x') - C_A(x) F_A(x, x')] dx'$$

$V$  est la vitesse d'érosion qui dépend de la concentration en surface  $C_A^*$  et  $F_A(x, x')$  est la fonction de relocalisation qui dépend du profil de concentration instantanée  $C_A(x)$  (le temps n'est pas explicitement introduit dans la notation).

En première approximation, on peut remplacer la fonction de relocalisation par son premier et son second moment par rapport à  $x'$  (Sigmund et Gras-Marti, 1980).

Le second moment se comporte comme une constante de diffusion et par conséquent, la relocalisation et la diffusion induite par la création de défauts peuvent être intégrés dans un seul coefficient de diffusion effectif  $D$ . Pour simplifier les calculs,  $D$  sera moyenné sur toute l'étendue spatiale de la relocalisation.

Cela permet d'aboutir à l'équation d'advection-diffusion :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D(x) \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + V(C_A(0, t)) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

La prise en compte de l'enrichissement de surface dû à l'érosion préférentielle (Ho, 1978) peut maintenant être considérée comme une équation aux limites de l'équation d'advection-diffusion :

$$D \frac{\partial C_A^*}{\partial x} - J(\sigma_A - \sigma_B) C_A^* (1 - C_A^*) = 0$$

où :  $\sigma_{A(B)} = Y_{A(B)} / \rho_{A(B)}$ .

La vitesse d'avancée de la surface étant écrite :

$$V = J[\sigma_A C_A(0, t) + \sigma_B C_B(0, t)] = v_A C_A(0, t) + v_B C_B(0, t)$$

Afin de comprendre le phénomène d'amortissement d'une façon très générale, l'équation d'advection-diffusion et sa condition aux limites peut être réécrite avec des coefficients sans dimension en posant :

$$X = x/\delta_A, T = t/\tau_A$$

où  $\tau_A = D/v_A^2$  se rapporte à l'espèce A et où la signification physique de  $\delta_A$  correspond à l'épaisseur  $\delta$  définie ci-dessus pour l'élément A.

On obtient un système d'équations non linéaires qui dépend uniquement du rapport  $r = \sigma_B/\sigma_A$  (ce rapport sera choisi supérieur à 1 sans perte de généralité) :

$$\text{Volume : } \frac{\partial C_A}{\partial T} - \frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} - [r + (r-1) C_A] \frac{\partial C_A}{\partial X} = 0$$

<sup>2</sup> La surface est supposée positionnée en  $x=0$ .

$$\text{Surface : } \frac{\partial C_A(0,t)}{\partial X} - (1-r) C_A(0,t) [1 - C_A(0,t)] = 0$$

Considérons encore une fois le cas d'une fonction créneau de période  $\lambda$  et définissons la variable réduite :  $\Lambda = \delta_A/\lambda$ .

Les solutions de l'équation d'advection-diffusion (dont la méthode de résolution est décrite dans l'annexe 2) dépendent fortement des valeurs de  $\Lambda$ .

En particulier, si  $\Lambda \gg 1$  (voir le cas (i) de la figure 3), le phénomène d'érosion préférentielle est plus rapide que la diffusion et la concentration en surface se déduit directement de la composition du volume sous-jacent :

$$C_A^* = \frac{C_A \sigma_B}{C_A \sigma_B + C_B \sigma_A}$$

Les courbes (j) et (k) de la figure 3 obtenues respectivement pour  $\Lambda_{(j)} = 4$  et  $\Lambda_{(k)} = 2$  sont tout à fait similaires aux courbes (a) et (b) de la figure 2.

Ces deux résultats sont autocohérents puisque  $\lambda_{(a)}/\lambda_{(b)} \simeq \Lambda_{(k)}/\Lambda_{(j)} \simeq 2$  et nous donnent environ la même épaisseur altérée par l'érosion  $\delta \simeq 25 \text{ \AA}$ .

Ce résultat peut aussi expliquer l'augmentation de la durée du régime transitoire de la courbe (c) de la figure 2.

Les cas (i) et (j) sont les cas limites expérimentaux où on considère respectivement des périodes très courtes (le problème est alors équivalent à l'érosion d'une solution solide) ou très longues (la densité d'interfaces ne joue plus de rôle).

Un calcul Monte Carlo (TRIM)<sup>1</sup> de la distribution des déplacements induits par des ions Xe (1 keV) ayant une incidence de 45 ° par rapport à la normale à l'échantillon dans le C et le Ni donnent des pics similaires à ceux présentés sur la figure 5 de la publication insérée dans cette annexe. Le maximum des pics correspond à une distance projetée (sur la normale) d'environ 10 Å et les pics s'étendent environ jusqu'à 30 Å. Ce résultat est donc conforme aux expériences et à leur interprétation.

Pour conclure, nous avons montré que les expériences de profilométrie dans ce type de matériaux doivent prendre en compte à la fois la diffusion et l'érosion préférentielle de surface. Un modèle simple faisant intervenir un coefficient effectif moyen de diffusion et une épaisseur dans laquelle un enrichissement préférentiel a lieu semble suffisant pour décrire la variété des comportements observés. Le coefficient de diffusion doit bien sûr être relié aux spécificités des mécanismes mis en jeu (notamment pour expliquer les différences de comportement entre les systèmes Fe-Ti et C-Ni).

<sup>1</sup> Les données pour le calcul sont celles de Andersen, 1979

## C] Nature chimique des éléments.

Une évolution typique des pics de carbone et de Ni pendant l'érosion est montrée sur la figure 4. Pour minimiser les effets d'amortissement, nous avons choisi une période suffisamment grande.

Le pic principal de carbone à haute énergie (272 eV) apparaît successivement sous deux formes caractéristiques pendant l'érosion (voir la figure 5). Elles ont été identifiées dans des travaux ultérieurs (Coad et Rivière, 1971, Sinharoy et al., 1978, Kleefeld et Levenson, 1979) comme se rapportant au carbure de type  $Ni_3C$  ou au graphite pur. Jusqu'à présent aucune modification de la nature chimique des échantillons induite par le faisceau d'électron n'a été reportée pour des temps courts. Pour les carbures de W, Pütz et al. (1992) ont montré que l'on augmentait le caractère graphitique de la liaison par un bombardement électronique prolongé (d'environ 10 % pour une durée de 50 minutes avec un faisceau incident de 3 keV et sans érosion ionique).

Dans le cas du carbure, deux pics additionnels caractéristiques apparaissent à 251 et 259 eV<sup>1</sup>. Cette structure est métastable à toute température mais elle peut être obtenue de différentes façons :

- en chauffant une surface de Ni (avec sa contamination) à haute température (Coad et Rivière, 1971)
- en traitant le Ni avec du CO (Kleefeld et Levenson, 1979)
- en évaporant le Ni sur du graphite (Sinharoy et al., 1978)
- ou bien comme on le montre ici, en créant des multicouches Ni/C.

La comparaison de la stabilité thermique du carbure lorsqu'il est déposé en couches minces sur un substrat (Sinharoy et al. 1978) et le cas des multicouches serait probablement très intéressante.

Le caractère "carbure" du pic de C est maximal lorsque le Ni est maximal.

Une interprétation quantitative est délicate car il n'est pas possible de synthétiser des étalons purs de  $Ni_3C$ . L'analyse factorielle (voir annexe 3) permet néanmoins de vérifier qu'il faut tenir compte des trois plus grandes valeurs propres pour décrire complètement la matrice des données de la figure 4, les autres valeurs propres correspondant à du bruit. On peut aussi tester que les deux spectres de C et celui de Ni correspondent à des composantes principales de cette matrice. Une publication récente (Pütz et al., 1992) utilise la méthode d'analyse factorielle pour obtenir la variation de composition en fonction de la profondeur

---

<sup>1</sup> Ce doublet est général pour les carbures (voir Pütz et al., 1992) et le carbone de la multicouche Fe/Ti avait aussi un caractère carbure.

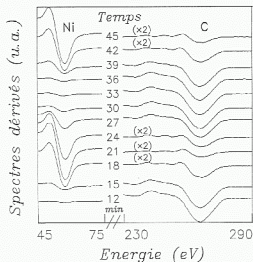


Figure 4 : Evolution des spectres dérivés en fonction du temps lors de l'érosion d'une multicouche : 77 Å Ni / 83.5 Å C.

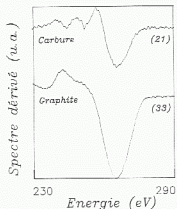


Figure 5 : Exemple de la structure fine du pic  $C_{KLL}$  (272 eV) acquis en mode dérivé. Les deux spectres représentés correspondent aux durées d'érosion de 21 minutes et 33 minutes de la figure III.4.

dans des dépôts de carbures de tungstène<sup>2</sup>.

#### IV Quelques remarques concernant le système Au/Ni.

Les déplacements moyens projetés sur la normale à l'échantillon des ions Xe d'énergie 1keV sont à peu près identiques pour les deux matériaux : les calculs Monte Carlo TRIM (données d'entrées de *Andersen, 1979*) aboutissent à des pics de valeur maximale environ 11 Å et d'étendue 30 Å (voir la figure 5 de la publication incluse dans ce chapitre).

La méthode décrite dans le paragraphe II pour déconvoluer les effets de mélange est donc en principe applicable (en lui ajoutant la contribution provenant de la différence des facteurs de rétrodiffusion). Les rendements d'érosion de l'Au et du Ni pour les ions Xe d'énergie 500 eV sont (d'après *Zanderna, 1975*) :  $Y_{Ni} \simeq 1.2$  et  $Y_{Ni} \simeq 3.0$  et les masses volumiques sont :  $\rho_{Ni} \simeq 8.9 \text{ g/cm}^3$  et  $\rho_{Au} \simeq 19.3 \text{ g/cm}^3$ . Cela permet de prédire un léger appauvrissement en Au.

*Li et al., 1992* ont trouvé pour des alliages de solutions solides (couvrant toute l'étendue de composition) un appauvrissement de surface important en Au. Il est maximal pour une concentration en Au dans le volume d'environ 75 %. La mesure de plusieurs pics d'Au et de Ni permet d'accéder aux concentrations des plans sous-jacents. La concentration en Au dans le second plan est encore plus faible que dans le plan de surface. Ensuite, elle augmente pour atteindre progressivement la concentration de volume.

Ces expériences tendent à montrer que lors de l'érosion, il peut se produire des phénomènes d'enrichissements préférentiels qui sont couplés avec de la ségrégation assistée sous faisceau d'ions. Des expériences supplémentaires doivent être conduites pour obtenir les profils de concentrations instantanées dans chaque plan. Cela permettrait, entre autre, de comprendre quel est le rôle de la différence de taille dans le processus d'érosion.

#### V Conclusion

L'objectif de cette annexe était de mieux comprendre comment interpréter les expériences de profilométrie des structures multicouches où l'on mesure l'évolution, pendant une érosion ionique, des hauteurs pic-à-pic de transitions Auger acquises en mode dérivé.

Dans le cas des multicouches Fe-Ti, les constituants ont des comportements similaires vis-à-vis de l'érosion préférentielle, des effets de mélange (estimés par des calculs Monte Carlo), du facteur de rétrodiffusion et du libre parcours moyen des électrons. En prenant

<sup>2</sup> Dans ce cas, les étalons purs de carbure sont disponibles.

en compte les ingrédients importants qui modifient le plus les profils, c'est à dire : le mélange en profondeur, le libre parcours moyen des électrons, la rugosité moyenne de l'échantillon, il est possible de déconvoluer les signaux mesurés<sup>1</sup> afin d'obtenir l'évolution réelle de l'information avec la profondeur.

Cette technique permet alors d'accéder aux dissymétries des interfaces.

Contrairement au cas du Fe-Ti, la profilométrie du système Ni-C présente, pour des épaisseurs équivalentes, un amortissement important des signaux qui indique que la résolution en profondeur se dégrade rapidement.

Ce comportement a été modélisé par une équation d'advection-diffusion qui permet d'inclure les effets d'enrichissement superficiel et de diffusion (mélange) induits par le faisceau d'ions dans la couche. Les mécanismes de diffusion sous le faisceau d'ion semblent très différents entre les cas du Fe-Ti et du Ni-C. Bien que le coefficient de diffusion soit moyenné sur une épaisseur donnée, les tendances des profils expérimentaux sont bien reproduites par le modèle. Celui-ci pourrait, bien sûr, être amélioré en incluant des coefficients de diffusion qui dépendent des concentrations locales. Mais les effets attendus seraient du second ordre et difficilement détectables par l'expérience.

Les mesures expérimentales que nous avons effectuées ont permis de mettre en évidence et de résoudre quelques difficultés technologiques : en particulier celles concernant le positionnement des faisceaux d'acquisition et d'érosion qui donnent lieu à des amortissements souvent mal interprétés dans la littérature.

Nous avons démontré l'intérêt de la méthode pour localiser les impuretés qui résultent des procédés d'élaboration (par exemple l'Ar et le C qui proviennent de la pulvérisation) et pour caractériser les états chimiques des composants (carbures de Ti et de Ni ou carbone type graphite).

Enfin, nous avons fini par quelques remarques indiquant que la grande différence de taille entre l'Au et le Ni entraîne, pour les solutions solides, des profils de compositions complexes dans les plans proches de la surface. L'analyse des interfaces Au-Ni par cette technique nécessite donc une étude poussée.

---

<sup>1</sup> Ces signaux s'amortissent au bout d'un grand nombre de périodes.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE 1<sup>1</sup> :

- . Andersen H.H., Appl. Phys. 18 (1979) 131.
- . Boher P., Houdy Ph. and Schiller C., Proceedings of the TATF 89 conference, Thin Solid Films 175 (1989) 161.
- . Boher P., Houdy Ph., Barchewitz R., Joud J.C., van Ijzendoorn L.J., Smith D.J., Sten J., Proceedings of the 12 ICXOM conference, Cracow, august 1989.
- . Briggs D. et Seah M.P., Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons (1988). ISBN 0 471 26279.
- . Coad J.P., Rivière J.C., Surf. Sci. 25 (1971) 609.
- . Eymery J., Senillou C., Joud J.C., Chamberod A., Appl. Surf. Sci. 47 (1991) 127.
- . Ho P.S., Surf. Sci. 72 (1978) 253.
- . Ho P.S., Lewis J.E., Wildman H.S. and Howard J.K., Surf. Sci. 57 (1976) 393.
- . Kleefeld J. and Levenson L.L., Thin Solid Films 64 (1979) 389.
- . Linhard J., Nielsen V. et Scharff M., Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 14 (1963) 33.
- . Li R.-S., Li J.-H. et T.Z. Hu, Surf. Sci. 260 (1992) 209.
- . Petrakian J.P. et Reuncci P., Surf. Sci. 195 (1988) 151.
- . Pütz T., Fuchs A. et Ehrhardt H., Surf. Sci. 265 (1992) 219.
- . Qu Z. and Xie T.S., Surf. Sci. 194 (1988) L127.
- . Sigmund P. and Gras-Marti A., Nucl. Instr. and Meth. 182&183 (1981) 25.
- . Sigmund P. and Gras-Marti A., Nucl. Instr. and Meth. 168 (1980) 389.
- . Sinharoy S., Smith M.A. and Levenson L.L., Surf. Sci. 72 (1978) 710.
- . Walls J.M., Method of surface analysis. Technique et Applications, Cambridge University Press (1989). ISBN 0 521 38690 X.
- . Zanderna H.W., Methods of Surface Analysis, Elsevier (1975).

---

<sup>1</sup> Voir aussi les références de l'article inclu dans le chapitre.



## DISCRETISATION DE L'EQUATION D'ADVECTION-DIFFUSION

Il s'agit de l'équation  $\frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} = \nu \Delta \omega$  qui peut aussi s'écrire en tenant compte de la dérivée particulaire  $\frac{d\omega}{dt} = \frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y}$ :  $\frac{d\omega}{dt} = \nu \Delta \omega$ . Cette équation linéaire porte sur  $\omega(x, y, t)$ , les coefficients  $u(x, y, t)$  et  $v(x, y, t)$  sont supposés connus et peuvent varier. Pour  $\nu = 0$ , on retrouve l'équation "du transport" et pour  $u = v = 0$ , elle dégénère en équation de la chaleur.

Nous allons détailler le cas unidimensionnel qui correspond aux symétries rencontrées et nous donnerons simplement quelques indications concernant le cas bidimensionnel.

Dans cette annexe,  $h$  est le pas d'espace et  $k$  le pas de temps.

Pour discrétiser le problème, on considère une grille constituée (pour le cas bidimensionnel) des points  $M_{i,j}^{(n)}$  de coordonnées  $(ih, jh, nk)$  dans le plan  $(x, y, t)$ .

○ Stabilité de la méthode :

Considérons la donnée initiale :

$$u_0 = \exp[i(px + qy)] = \exp[i(ih + jh)]$$

(dans le cas général, une condition initiale peut être décomposée en une "superposition" de composantes de ce type).

Elle devient au pas de temps  $n$ :  $u_{i,j}^{(n)} = \alpha^n u_0$ .  $\alpha$  est appelé facteur d'amplification. Cette relation est démontrée par récurrence pour l'équation d'advection-convection ce qui permet aussi d'estimer  $\alpha$ . Pour qu'il y ait stabilité de la méthode numérique, il faut et il suffit que  $|\alpha|^2 \leq 1$  pour tous les points de la grille.

○ Cas particulier des conditions initiales et aux limites pour le problème d'érosion ionique discuté dans le texte

- La condition initiale en temps sera une fonction décrivant le profil initial (réel) de l'échantillon.

- La condition à la limite des positions très grandes (pour un temps quelconque) pourra être laissée libre (en s'assurant que les effets de bord n'influencent pas la partie du résultat qui nous intéresse).

- La condition à la limite des positions très petites (surface) s'exprimera grâce à une équation différentielle locale traduisant l'effet d'enrichissement de la surface.

## A) Cas unidimensionnel

L'équation s'écrit  $\frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} - \nu \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} = 0$ ,  $\nu > 0$ .

### I.A Schéma explicite, centré en espace.

Il est du premier ordre en  $k$  et du second ordre en  $h$ :

$$\tilde{\omega}_j^{(n+1)} = \tilde{\omega}_j^{(n)} - \frac{kh}{2h} [\tilde{\omega}_{j+1}^{(n)} - \tilde{\omega}_{j-1}^{(n)}] + \frac{\nu k}{h^2} [\tilde{\omega}_{j+1}^{(n)} - 2\tilde{\omega}_j^{(n)} + \tilde{\omega}_{j-1}^{(n)}]$$

Le facteur d'amplification pour une oscillation initiale  $u_0 = \exp(ipx) = \exp(ipjh)$  vaut  $\alpha = 1 - iT \sin(ph) - 2S[1 - \cos(ph)]$

où  $T = u \frac{k}{h}$  et  $S = \frac{\nu k}{h^2}$ .

Le critère de stabilité impose  $k \leq \frac{2\nu}{u^2}$  et  $k \leq \frac{h^2}{2\nu}$ .

On peut alors introduire le nombre de Reynolds de maille défini à partir du pas  $h$  et de la vitesse  $|u|$  par  $R_h = \frac{|u|h}{\nu}$ . Le critère de stabilité s'exprime alors à l'aide de grandeurs sans dimension  $S_1 \leq \frac{2}{R_h^2}$  et  $S_1 \leq \frac{1}{2}$ .

### I.B Schéma explicite, décentré en espace.

Pour un décentrage vers l'amont ("upwind"), on remplace  $S$  en  $S + \frac{|T|}{2}$  dans les équations précédentes suivant le signe de  $u$ .

Si  $u > 0$ :

$$\tilde{\omega}_j^{(n+1)} = \tilde{\omega}_j^{(n)} - \frac{kh}{h} [\tilde{\omega}_j^{(n)} - \tilde{\omega}_{j-1}^{(n)}] + \frac{\nu k}{h^2} [\tilde{\omega}_{j+1}^{(n)} - 2\tilde{\omega}_j^{(n)} + \tilde{\omega}_{j-1}^{(n)}]$$

Si  $u < 0$ :

$$\tilde{\omega}_j^{(n+1)} = \tilde{\omega}_j^{(n)} - \frac{kh}{h} [\tilde{\omega}_{j+1}^{(n)} - \tilde{\omega}_j^{(n)}] + \frac{\nu k}{h^2} [\tilde{\omega}_{j+1}^{(n)} - 2\tilde{\omega}_j^{(n)} + \tilde{\omega}_{j-1}^{(n)}]$$

Dans ce cas le critère de stabilité se réduit à la condition unique  $S_2 \leq \frac{1}{2+R_h}$ .

### I.C Conclusions portant sur les deux schémas proposés.

Comme tous les schémas explicites, la programmation de ces deux méthodes est triviale. Une représentation graphique des conditions de stabilité nécessaires et suffisantes des deux schémas précédents en fonction des variables  $S = \frac{\nu k}{h^2}$  et  $R_h = \frac{|u|h}{\nu}$ , nous donne la valeur maximale admissible de  $S$  en fonction de  $R_h$ :

⊙ Pour  $R_h < 1 + \sqrt{5}$ , le schéma décentré est le plus contraignant ( $S_2 < S_1$ ).

⊙ Pour  $R_h > 1 + \sqrt{5}$ , le schéma centré est le plus contraignant ( $S_1 < S_2$ ).

Pour la résolution du problème, on s'attachera à ne pas introduire une viscosité numérique (qui intègre les variables de maillage) bien supérieure à la viscosité réelle (physique).

## B) Cas bidimensionnel

Les méthodes présentées auparavant se généralisent pour le cas bidimensionnel. La recherche des conditions de stabilité nécessaires et suffisantes est néanmoins beaucoup plus délicate [Euvrard, 1990].

Pour éviter ces contraintes, on utilise en général des schémas implicites. Par exemple, la méthode des directions alternées (du type prédicteur-correcteur) qui a l'avantage d'être inconditionnellement stable et pour  $u$  et  $v$  constants globalement du second ordre. Ces méthodes sont plus lourdes à mettre en pratique puisqu'il faut résoudre des systèmes linéaires.

Nous ne décrivons pas plus ces méthodes puisque la symétrie des problèmes traités se restreint au cas unidimensionnel.

#### REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ANNEXE 2 :

- . Evvard D., Résolution numérique des équations aux dérivées partielles,  
Masson (1990). ISBN 2-225-82128-3.

# METHODE D'ANALYSE FACTORIELLE

Cette méthode est destinée à fournir une information synthétique à partir d'un grand nombre de données expérimentales. Dans cette annexe, on introduit une méthode d'analyse factorielle, on détaillera un cas d'application à la profilométrie Auger puis on discutera d'autres utilisations potentiellement intéressantes en physique des matériaux.

## A) Introduction générale de l'analyse factorielle :

Soit un tableau de données  $D$  représenté sous forme matricielle par ses éléments  $D_{ij}$  où :

- ⊙  $i$  varie de 1 à  $n$
- ⊙  $j$  varie de 1 à  $p$ .

Pour fixer les idées, on verra par la suite dans le cas de la profilométrie Auger que  $i$  représente les variables quantitatives du problème, (les "concentrations") et que  $j$  représente, selon le vocabulaire statistique, une population d'individus, c'est à dire le contenu de chaque canal d'énergie.

Considérons le sous-espace vectoriel  $\mathbb{R}^p$  muni de la distance euclidienne usuelle. On cherche tout d'abord la droite  $\mathbb{D}_1$  de vecteur unitaire  $u$  qui passe par l'origine de l'espace affine associé et qui ajuste au mieux le nuage. Les  $n$  lignes du vecteur  $[D]u$  sont les  $n$  produits scalaires de ces points avec  $u$  : ce sont donc les longueurs des projections des  $n$  points sur  $\mathbb{D}_1$ . Or minimiser la somme des carrés des distances à  $\mathbb{D}_1$ , c'est maximiser la somme des carrés des projections sur  $\mathbb{D}_1$ . Il faut donc chercher  $u$  tel que :  $([D]u)^t [D]u = u^t [D]^t [D]u$  soit maximale avec  $u^t u = 1$ .

En raisonnant par récurrence, sur la dimension du sous-espace vectoriel, on construit un "meilleur" sous-espace à  $q$  dimensions ( $q \leq p$ ), engendré par les vecteurs  $u_1, u_2, \dots, u_q$  mutuellement orthogonaux tel que  $u_q$  rende maximale la forme quadratique  $u_q^t [D]^t [D]u_q$ . On montre qu'une base orthonormée du sous-espace vectoriel à  $q$  dimensions qui s'ajuste au mieux, au sens des moindres carrés, au nuage de points est constituée par les  $q$  vecteurs propres correspondant aux  $q$  plus grandes valeurs propres de la matrice symétrique des covariances  $[Z] = [D]^t [D]$ .

En effet, en gardant les notations précédentes, on veut rendre maximale (ou minimale)  $u^t [Z]u$  avec la contrainte  $|u|^2 = 1$  (sinon on a la solution triviale  $u = 0$ ) ce qui nécessite un multiplicateur de Lagrange  $\lambda$ . L'annulation de la dérivée de  $u^t [Z]u - 2\lambda u$ , par rapport aux différentes composantes de  $u$ , impose  $[Z]u = \lambda u$ , ce qui prouve que  $u$  est un vecteur propre de  $[Z]$ . De plus, le maximum cherché  $\lambda$  est une valeur propre de  $[Z]$  puisque  $u^t [Z]u =$

$\lambda u^t u = \lambda$ . Dans l'espace à une dimension  $\mathbb{D}_1$ ,  $u_1$  est le vecteur propre correspondant à la plus grande valeur propre  $\lambda_1$  de la matrice  $[Z]$ .

Si l'on cherche l'espace à 2 dimensions qui s'ajuste au mieux au nuage, on doit trouver une droite dirigée par un vecteur  $v$  orthogonal à  $u_1$  tel que  $v^t v = 1$  et que  $v^t [Z] v$  soit maximal. Le Lagrangien contient cette fois ci deux multiplicateurs  $\lambda$  et  $\mu$  :  $v^t [Z] v - \lambda (v v^t - 1) - \mu v^t u_1$ . L'annulation des dérivées partielles par rapport aux composantes de  $v$  conduit à la relation  $2[Z]v - 2\lambda v - \mu u_1 = 0$ . En multipliant par  $u_1^t$  et compte tenu de  $u_1^t [Z] = \lambda u_1^t$  et  $u_1^t v = 0$ , on a  $\mu = 0$  et donc  $[Z]v = \lambda v$ ,  $v$  sera donc le deuxième vecteur propre associé à la deuxième plus grande valeur propre de  $[Z]$ .

Par récurrence, ce résultat s'étend aux autres vecteurs propres de  $[Z]$ .

Dans  $\mathbb{R}^n$ , il suffit de considérer la matrice  $[Z]^t$  qui possède les mêmes valeurs propres et le raisonnement précédent est complètement transposable. En pratique, on utilise la matrice carrée  $[Z]$  ou  $[Z]^t$  de dimension minimale (le choix précédent de  $\mathbb{R}^p$  supposait implicitement que  $p \leq q$ ).

Supposons que l'on ait déterminé les valeurs propres de  $[Z]$ . Un repère formé par les  $q$  premiers "axes factoriels" permettra de reconstituer les positions des points avec une bonne précision, si la quantité  $\lambda_1 + \dots + \lambda_q$  représente une proportion notable de la trace de  $[Z]$ .

Pour quantifier cela, on est amené à utiliser la notion de taux d'inertie  $\tau_q = \sum_{\alpha=1}^q \lambda_\alpha / \text{Tr}([Z])$ .

## B] Notation pour la profilométrie Auger :

Le but du traitement consiste à obtenir la décomposition suivante :

$$[D] = [R] * [C]$$

Données	Spectre de k	Fraction molaire de chaque
expérimentales	composants	composant dans les p spectres

Soit, sous forme matricielle :

$$n \text{ canaux } \left\{ \begin{pmatrix} \oplus & \oplus & \oplus \\ \oplus & \oplus & \oplus \\ \oplus & \oplus & \oplus \\ \oplus & \oplus & \oplus \end{pmatrix} \right\} = n \left\{ \begin{pmatrix} \oplus & \oplus \\ \oplus & \oplus \\ \oplus & \oplus \\ \oplus & \oplus \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \oplus & \oplus & \oplus \\ \oplus & \oplus & \oplus \\ \oplus & \oplus & \oplus \end{pmatrix} \right\} \begin{matrix} k \\ \text{composants} \end{matrix}$$

$p \text{ spectres} \qquad k \text{ composants} \qquad p \text{ spectres}$

Pour ce faire, on distingue les étapes suivantes :

- 1 ) Traitement initial de  $[D]$  : lissage et soustraction de fond continu.
- 2 ) Calcul de la matrice des covariances :  $[Z] = [D]^t [D]$
- 3 ) Diagonalisation de  $[Z]$  : on définit  $[Q^*]$  qui contient en colonne toutes ou une partie des vecteurs propres normés  $Q_j$  de  $[Z]$ .

La matrice  $[Q^*]$  aura une dimension (P,M), M nombre de valeurs propres considérées ( $[Z][Q^*] = [Q^*][\lambda]$ ). En pratique, on cherche la matrice diagonale de dimension (M,M) et l'on complète par des zéros pour obtenir  $[Q]$ . Etant donné que l'on ne cherche pas toutes les valeurs propres de la matrice des covariances (voir 4), on utilise la méthode itérative de déflation de Wielandt (Vaissière et Nougier, 1990; Veyssière, 1980) plutôt que d'autres méthodes moins astucieuses proposées dans la littérature (Kaiser, 1971) qui diagonalisent complètement  $[Z]$ . Cette méthode a pour trait principal de calculer la plus grande valeur propre (et le vecteur propre associé), de définir une nouvelle matrice ne faisant plus intervenir le sous-espace vectoriel propre associé à la plus grande valeur propre précédente et de réitérer le procédé.

4 ) Choix des  $k(\leq p)$  plus grandes valeurs propres en valeur absolue telles que :

$$[D]_{calc.} = [R^*][C^*] \simeq [D]$$

$$\text{où } [R^*] = [D] * [Q^*] \text{ et } [C^*] = [Q^*]^t$$

Les autres valeurs propres sont supposées être du bruit.

5) Obtention de  $[\tilde{R}]$  et  $[\tilde{C}]$  :

$$[\tilde{R}] = [R^*][T] \text{ et } [\tilde{C}] = [T]^{-1}[C^*]$$

où  $[T]$  est une matrice de passage qui peut s'obtenir de deux façons différentes

1 ) soit à l'aide de standards  $\tilde{R}$  (spectres étalons des éléments considérés) : la  $j^{ème}$  colonne de  $[T]$  est donnée par

$$T_j = [\lambda^*]^{-1} [R^*]^t \tilde{R}_j$$

(on vérifiera que  $\tilde{R}_j = [R^*]T_j \simeq \tilde{R}_j$  aux erreurs expérimentales près).

2 ) soit d'une façon autocohérente : on suppose que l'on connaît un vecteur de concentration  $\tilde{C}_j$ , on en déduit  $T_j^t = (([C^*][C^*]^t)^{-1}([C^*][\tilde{C}_j]))^t$  et l'on teste d'une façon autocohérente la validité de cette hypothèse en vérifiant que  $\tilde{C} \simeq T_j^t[C^*]$ . Ce procédé nous permet de reconstruire complètement la matrice  $[T]$  après  $k$  essais réussis.

## C) L'analyse factorielle et les méthodes de moindres carrés :

Si l'on reprend les équations précédentes, on peut montrer que pour l'analyse vectorielle :

$$[\tilde{R}][C^*] = [\tilde{R}]((([D][Q^*])^t[\tilde{R}])^{-1}([D][Q^*])^t[D])$$

et que pour une analyse en moindres carrés :

$$[\tilde{R}][C^*] = [\tilde{R}]([\tilde{R}]^t[\tilde{R}])^{-1}[\tilde{R}]^t[D].$$

Ces deux expressions définissent deux projecteurs qui opèrent sur  $\mathbb{R}^p$ , orthogonalement à l'espace vectoriel défini par les M plus grandes valeurs propres pour l'analyse factorielle et

orthogonalement à l'espace vectoriel défini par les standards pour la méthode des moindres carrés.

La méthode des moindres carrés apparaît donc plus facile à appliquer (pas de diagonalisation mais seulement la résolution d'un système linéaire). Pour estimer la précision de la reconstruction des données initiales on calcule la somme des distances des points à leurs projections et on définit un seuil à partir duquel il est inutile de rajouter des composants. L'analyse factorielle utilise la valeur de la trace de  $[Z]$  pour déterminer le nombre des composants nécessaires pour décrire le problème et pour quantifier leurs influences.

L'inconvénient principal de la méthode des moindres carrés est qu'elle nécessite la connaissance de tous les standards impliqués alors que l'analyse factorielle peut être utilisée lorsqu'on ne connaît pas exactement les ingrédients ou qu'on ne peut pas obtenir expérimentalement les standards (il faudra alors avoir recours à I.5.2).

Ces différents points seront illustrés par des exemples dans le paragraphe suivant.

## D) Application à la physique :

### IV.A Spectroscopie et profilométrie Auger :

La méthode peut directement être utilisée pour étudier l'évolution d'une surface en fonction d'un paramètre physique lié au problème.

Par exemple, l'oxydation du Ni en fonction du temps (Hofman, 1989) (ou d'une façon équivalente en fonction du nombre de Langmuir). L'analyse factorielle montre tout d'abord qu'il faut introduire trois contributions différentes pour tenir compte des spectres  $(d[N(E)]/dE; E)$  :

- a ) celle du Ni pur
- b ) celle du Ni oxydé
- c ) celle du Ni chimisorbé

Pour c), il faut remarquer que l'on ne peut pas mesurer de standard faute de pouvoir isoler facilement le phénomène. En effet, expérimentalement la contribution a) est toujours prépondérante devant c). Grâce à l'analyse factorielle (voir I.5.2), il est possible d'extraire le signal provenant de la chimisorption. On peut alors tracer l'évolution des "concentrations" en fonction du temps et montrer que la contribution c) augmente dans un premier stade puis décroît au détriment de b).

Une application à des "surfaces complexes" comportant beaucoup de composants comme par exemple la surface d'un acier passivé semble, elle aussi, très prometteuse. Dans ce cas, on s'intéresse aux spectres obtenus à basse énergie où sont superposés des pics provenant de nombreux éléments. Le problème consiste en général à estimer les différentes contributions des éléments (en fonction de la profondeur) aux phénomènes de ségrégation,

de protection contre la corrosion... Les recouvrements multiples nécessitent l'utilisation conjuguée de la profilométrie et de l'analyse factorielle.

Pour la profilométrie Auger, on sera normalement en mesure d'obtenir les standards des éléments majoritaires. Pour les impuretés, il peut en être autrement avec par exemple, la difficulté de reconstituer les états chimiques d'un carbure ou d'un oxyde (ou bien des mélanges de ces états, indissociables durant l'analyse). L'analyse factorielle permettra de mesurer leurs poids relatif sur la reconstruction des données initiales (et d'éliminer la possibilité d'existence d'un élément caché).

#### IV.B Autres utilisations possibles :

Jusqu'à présent, on a supposé un comportement purement linéaire vis-à-vis des variables quantitatives (lorsque ce n'était pas strictement le cas, on supposait que l'effet perturbateur pouvait être négligé).

Par contre, si l'on étudie précisément le remplissage d'une ou de quelques monocouches sur un substrat, les effets non linéaires deviennent primordiaux pour une interprétation quantitative du phénomène. L'analyse factorielle peut alors nous aider à estimer l'écart à la linéarité, par exemple pour étudier l'effet de rétrodiffusion et pour la profilométrie, les effets de mélange (voir le chapitre 3).

### REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ANNEXE 3 :

- . Hofman S. et Steffen J., Surf. Interface Anal. 14 (1989) 59.
- . Kaiser H.F., Comp. Journal 15 (1971) 271.
- . Vaissière J.C. et Nougier J.P., Programmes et exercices sur les méthodes numériques. Masson (1990). ISBN: 2-225-81743-X
- . Veyssière H., Cours d'analyse numérique de l'Ecole Centrale des Arts et Manufacture (1980).



RELAXATION NUMERIQUE ET  
DYNAMIQUE MOLECULAIRE.A EXPRESSION DE LA FORCE DANS LE CADRE DE LA THEORIE  
DE L'ATOME ENTOURE.

L'énergie totale du système  $\mathcal{S}$  s'écrit :

$$E_t = \sum_i E_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(j \neq i)} \Phi(r_{ij})$$

avec  $\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij})$

Les coordonnées réduites seront utilisées dans les calculs. La distance  $r_{ij}$  entre l'atome  $i$  ayant pour coordonnées  $(X_i, Y_i, Z_i)$  et l'atome  $j$  de coordonnées  $(X_j, Y_j, Z_j)$  est mise sous la forme suivante :

$$r_{ij} = \sqrt{\lambda_x^2 x_{ij}^2 + \lambda_y^2 y_{ij}^2 + \lambda_z^2 z_{ij}^2}$$

où  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  sont les longueurs (éventuellement égales) des côtés de la boîte, et  $x_{ij} = x_j - x_i$  les coordonnées réduites.

L'écriture en coordonnées réduites a l'avantage de découpler les variations de densité (terme de viriel) des évolutions structurales (termes de coordonnées) pour les trois directions. Cela est directement utilisé lorsque l'on travaille à pression constante ou à volume constant.

Terme de paire :  $E_{paire} = \sum_{i>j} \Phi(r_{ij})$

Terme de viriel

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_x} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial \lambda_x} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \lambda_x} \Phi'(r_{ij}) = \sum_{i>j} \frac{\lambda_x x_{ij}^2}{r_{ij}} \Phi'(r_{ij})$$

Terme de coordonnées

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x_i} &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \sum_{k \neq i} \Phi(r_{ik}) + \sum_{k \neq i} \Phi(r_{ki}) \right) = \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} \left( \frac{\partial r_{ik}}{\partial x_i} + \frac{\partial r_{ki}}{\partial x_i} \right) \Phi'(r_{ik}) \\ &= \sum_{k \neq i} \frac{1}{2} \left( -\frac{\lambda_x^2 x_{ik}}{r_{ik}} + \frac{\lambda_x^2 x_{ki}}{r_{ik}} \right) \Phi'(r_{ik}) = \sum_{k \neq i} \frac{\lambda_x^2 x_{ki}}{r_{ik}} \Phi'(r_{ik}) \end{aligned}$$

**Terme en  $F(\rho)$  :**  $E_p = \sum_i F_i(\rho_i)$

Terme de viriel

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial \lambda_z} &= \sum_i \frac{\partial \rho_i}{\partial \lambda_z} F'_i(\rho_i) = \sum_i \left( \sum_{j \neq i} \frac{\partial \rho_j(r_{ij})}{\partial \lambda_z} \right) F'_i(\rho_i) \\ &= \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\lambda_z x_{ij}^2}{r_{ij}} \rho'_j(r_{ij}) F'_i(\rho_i) \\ &= \sum_i \sum_{j > i} \frac{\lambda_z x_{ij}^2}{r_{ij}} (\rho'_j(r_{ij}) F'_i(\rho_i) + \rho'_i(r_{ij}) F'_j(\rho_j))\end{aligned}$$

Terme de coordonnées

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial x_i} &= \frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial x_i} + \sum_{j \neq i} \frac{\partial}{\partial x_i} F_j(\rho_j) = \frac{\partial \rho_i}{\partial x_i} F'_i(\rho_i) + \sum_{j \neq i} \frac{\partial \rho_j}{\partial x_i} F'_j(\rho_j) \\ &= \frac{\partial \rho_i}{\partial x_i} F'_i(\rho_i) + \sum_{j \neq i} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \sum_{k \neq j} \rho_k(r_{jk}) \right) F'_j(\rho_j) \\ &= \frac{\partial \rho_i}{\partial x_i} F'_i(\rho_i) + \sum_{j \neq i} \frac{\partial \rho_i(r_{ji})}{\partial x_i} F'_j(\rho_j) \\ &= \left( \sum_{j \neq i} \frac{\partial \rho_j(r_{ij})}{\partial x_i} \right) F'_i(\rho_i) + \sum_{j \neq i} \frac{\partial \rho_i(r_{ji})}{\partial x_i} F'_j(\rho_j) \\ &= \left( \sum_{j \neq i} \frac{x_{ji} \lambda_z^2}{r_{ij}} \rho'_j(r_{ij}) \right) F'_i(\rho_i) + \sum_{j \neq i} \frac{\lambda_z^2 x_{ji}}{r_{ij}} \rho'_i(r_{ij}) F'_j(\rho_j) \\ &= \sum_j \frac{\lambda_z^2 x_{ji}}{r_{ij}} (\rho'_j(r_{ij}) F'_i(\rho_i) + \rho'_i(r_{ij}) F'_j(\rho_j))\end{aligned}$$

**Formule finale pour la force :**

La force est calculée à partir de l'énergie totale :

$$\nabla E = - \sum_{i \neq j} \vec{F}_{ij}$$

$$\text{et } \vec{F}_i = - \sum_{j \neq i} \frac{\Psi'(r_{ij})}{r_{ij}} \vec{q}_{ji} ,$$

avec  $\Psi'(r_{ij}) = \Phi'(r_{ij}) + (F^v(\rho_i) + F^v(\rho_j)) \rho'(r_{ij})$

si  $\forall i, j$  :  $F_i = F_j$  et  $\rho_i(r_{ij}) = \rho_j(r_{ij})$ .

## B RELAXATION NUMERIQUE

On considère le problème de la recherche du minimum de la fonction  $E(Q)$  où  $Q$  représente un vecteur de  $\mathbb{R}^{3N}$  qui contient les positions des  $N$  atomes du système. La méthode classique du gradient conjugué a pour algorithme (selon *Fletcher et Reeves, 1964*) :

$$Q^{(k+1)} = Q^{(k)} + t^{(k)} D^{(k)} \quad \text{où} \quad D^{(k)} = -\nabla E^{(k)} + \alpha^{(k)} D^{(k-1)}$$
$$\text{avec } \alpha^{(0)} = 0 \quad \text{et} \quad \alpha^{(k)} = \frac{\|\nabla E(Q^{(k)})\|^2}{\|\nabla E(Q^{(k-1)})\|^2}$$

Le scalaire  $t^{(k)}$  est choisi tel que  $E(Q^{(k+1)})$  soit minimum (recherche unidirectionnelle). A l'itération  $k$ , la direction de descente est loin d'être optimale. Ceci explique pourquoi, on ne fait généralement pas l'effort de calculer le pas optimal mais qu'on se contente souvent d'un approximant. Dans le programme, mis au point par *Langou (1984)*, l'énergie est interpolée par une parabole, ce qui permet d'approximer  $t^{(k)}$ .

Compte tenu de la faible variation des gradients entre deux itérations, le paramètre  $\alpha^{(k)}$  peut rester proche de 1 et la direction du gradient  $D^{(k)}$  garde fortement en l'influence ce qui s'est passé depuis le premier pas. Pour éliminer ce comportement non justifié, *Fletcher et Reeves* proposent de donner à  $\alpha^{(k)}$  périodiquement, tout les  $3N$  pas, la valeur 0. Compte tenu de la valeur de  $N$ , *Langou* propose d'introduire un facteur "d'oubli" empiriquement pris égal à 0.91, qui permet de supprimer le problème précédent. Une autre méthode de *Polak et Ribiere* (voir *Polak, 1971*) propose de choisir  $\alpha^{(k)} = \frac{(\nabla E(Q^{(k)}) - \nabla E(Q^{(k-1)}), \nabla E(Q^{(k)}))}{\|\nabla E(Q^{(k-1)})\|^2}$ , ce qui revient aussi à introduire un coefficient d'oubli (si  $E$  est quadratique, on retrouve la méthode de *Fletcher et Reeves*).

Les inconvénients qui sont souvent reprochés à cette méthode sont que la convergence peut parfois être lente. Pour un nombre de particules plus petit, on pourrait l'accélérer avec la méthode de *Levenberg et Marquardt* (voir *Pres et al., 1990*) au prix d'un algorithme plus compliqué.

De plus, on peut rester bloqué dans un minimum local de  $E$ , ce qui peut être testé en déplaçant aléatoirement les atomes par rapport à leurs positions d'équilibre (stable ou instable) puis en recommençant la relaxation.

## C DYNAMIQUE MOLECULAIRE

### a) Équations du mouvement

L'équation fondamentale de la dynamique classique, s'écrit pour chaque atome  $i$  :

$$\sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij} = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt}$$

où  $\vec{F}_{ij}$  est la force exercée par l'atome  $j$  sur l'atome  $i$ ,  $m_i$  la masse de l'atome  $i$ , et  $\vec{v}_i$  sa vitesse.

Dans les simulations présentées dans cette thèse, la température et la pression (Abraham, 1984 et Evans et Morris, 1983) sont considérés comme des contraintes du mouvement (Hoover et al., 1982).

Il est parfois nécessaire d'introduire des contraintes concernant la dérivée (par rapport au temps) de la pression et de la température (par exemple lorsque l'on simule une transition de phase où une trempe). En reprenant les travaux de Lançon et Chaudhari (1985), on introduit un terme de frottement  $\beta$  (par analogie avec la mécanique classique) et un terme de variation de volume  $\dot{v}$  :

$$\dot{q}_i = p_i + \dot{v} q_i, \quad \dot{p}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - \beta p_i, \quad \dot{V} = n V \dot{v}$$

où  $q_i$  représentent les coordonnées de l'atome  $i$ ,  $p_i$  sa quantité de mouvement divisée par sa masse (c'est à dire la vitesse),  $V$  le volume et  $n$  la dimension de l'espace.

Dans le cas du potentiel de paire (Lançon et Chaudhari, 1985) :

$$\beta = \frac{\sum_i (\vec{p}_i \cdot \vec{F}_i) - \frac{n}{2} N k T}{\sum_i (m_i p_i^2)}$$

$$\dot{v} = \frac{n N k T - n \dot{P} V - \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)} \left( \frac{\Phi_{ij}}{q_{ij}} + \Phi_{ij}'' \right) (\vec{q}_{ij} \cdot \vec{p}_{ij})}{n^2 P V + \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)} q_{ij}^2 \left( \frac{\Phi_{ij}}{q_{ij}} + \Phi_{ij}'' \right)}$$

où  $\Phi$  est le potentiel d'interaction,  $\vec{q}_{ij} = \vec{q}_j - \vec{q}_i$ , et  $q_{ij}$  sa norme (même notation pour  $p$ ).

Dans le cas de la théorie de l'atome entouré (mais aussi pour un potentiel de liaisons fortes dans l'approximation du second moment) :

$$\beta = \frac{\sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{F}_i - \frac{1}{2} n N k T}{\sum_i m_i p_i^2}$$

$$\dot{e} = \frac{nNkT - nPV - f_0}{n^2PV + f_1}$$

Les termes  $f_0$  et  $f_1$  s'écrivent :

$$\begin{aligned} f_0 &= - \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{F}_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}'' \vec{q}_{ji} \cdot \vec{p}_{ji} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (F''(\rho_i) \sigma_1(i) + F''(\rho_j) \sigma_1(j)) \rho_{ij}' r_{ij} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (F'(\rho_i) + F'(\rho_j)) \rho_{ij}'' \vec{q}_{ji} \cdot \vec{p}_{ji} . \\ f_1 &= - \sum_i \vec{q}_i \cdot \vec{F}_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}'' r_{ij}^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (F''(\rho_i) \sigma_3(i) + F''(\rho_j) \sigma_3(j)) \rho_{ij}' r_{ij} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (F'(\rho_i) + F'(\rho_j)) \rho_{ij}'' r_{ij}^2 . \end{aligned}$$

Les sommes auxiliaires  $\sigma_1$  et  $\sigma_3$  s'expriment de la façon suivante:

$$\sigma_1(i) = \sum_{j \neq i} \frac{\rho_{ij}'}{r_{ij}} \vec{q}_{ji} \cdot \vec{p}_{ji} \quad \text{et} \quad \sigma_3(i) = \sum_{j \neq i} \rho_{ij}' r_{ij} .$$

Pour ce qui est des méthodes numériques employées, la dynamique moléculaire revient à résoudre un système de  $N$  équations différentielles ordinaires du premier ordre. Nous avons utilisé une méthode multipas basée sur l'algorithme de prédiction correction (on se référera à l'excellent travail de *Lechevallier et Moreau, 1990*) qui est particulièrement efficace pour traiter ce genre de problèmes.

Le principe général de cette méthode consiste à calculer la solution aux temps  $t_{n+1}$  à partir des valeurs obtenues aux  $k$  pas précédents. Pour cela, on a besoin de connaître (sur un certain domaine) une interpolation polynomiale de la fonction à intégrer. Dans l'approche de *Nordsieck (1962)*, que nous utilisons, le polynôme d'interpolation est caractérisé par ses dérivées aux points  $t_n$  plutôt que par ses valeurs aux différents points. On est donc indépendant du pas de temps, qui sera rendu maximal tout en satisfaisant les conditions de stabilité du système (faisant intervenir les inconnues de position, de vitesse et de volume). D'autres grandeurs de contrôle peuvent aussi être prises en compte, par exemple une fluctuation trop importante de pression en fonction de la température peut être considérée comme critère pour diminuer le pas.

Cette méthode possède une grande stabilité intrinsèque et optimise le choix du pas numérique.

L'ensemble statistique choisi est ici NPT avec une cellule fixe. De nouvelles techniques (Parinello et Rahman, 1980-81) permettent à la cellule de varier au cours du temps (les axes de la cellule deviennent des variables) ce qui permet d'étudier les transitions structurales dans l'ensemble  $N\sigma H$  ( $\sigma$  est le tenseur des contraintes externes). D'autres méthodes ont ensuite permis de travailler dans l'ensemble NVT (Nosé, 1984) et dans l'ensemble NPT (Ferrario et Ryckaert, 1985).

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE 4 :

- . Abraham F.F., J. Vac. Sci. Technol. B 2 (1984) 534.
- . Evans D.J. et Morris G.P., Chem. Phys. 77 (1983) 63.
- . Ferrario M. et Ryckaert J.P., Mol. Phys. 54 (1985) 587.
- . Flechter R. et Reeves C.M., Comp. J. 7 (1964) 149.
- . Hoover W.G., Ladd A.J.C. et Moran B., Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1818.
- . Lançon F., Thèse de l'Université Scientifique et Médicale et de l'Institut National Polytechnique, Grenoble (1984).
- . Lançon F. et Chandhari P., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 63 (1985) 95.
- . Lechevallier G. et Morceau G.M., rapport de projet de fin d'étude pour obtenir le diplôme d'Ingénieur ENSIMAG. Grenoble, juin 1990.
- . Moreau G.M., rapport de stage de l'ENSIMAG, Grenoble 1989.
- . Nordsieck A., Math. Comp., 16 (1962) 22.
- . Nosé S., J. Chem. Phys. 81 (1984) 511.  
Mol. Phys. 52 (1984) 255.
- . Parinello M. et Rahman A., Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1196.  
J. Appl. Phys. 52 (1981) 7182.
- . Polak E., Computational Methods in Optimization, New York : Academic Press, 1971.
- . Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A. et Vetterling W.T., Numerical recipes (fortran), Cambridge University Press, 1990, ISBN0-521-38330-7.
- . Verlet L., Phys. Rev. 159 (1967) 98 et 165 (1968) 201.

## DETERMINATION DES CONSTANTES ELASTIQUES

Dans cette annexe, nous allons détailler comment on peut calculer les constantes élastiques sur un réseau parfait en utilisant un potentiel interatomique radial (partie A). Cette méthode a été utilisée pour calculer les constantes élastiques des métaux purs. En distinguant les trois types de liaisons, elle peut être généralisée au cas d'une solution solide figée sur un réseau cfc. L'effet des relaxations élastiques locales, importantes dans des systèmes à gros effet de taille, n'est pas pris en compte.

La partie B décrit la méthode de déformation de réseau qui permet de pallier à cet inconvénient : le désordre topologique local est estimé grâce à des relaxations numériques et les constantes élastiques de la solution solide cfc sont obtenues en effectuant des déformations bien choisies de la boîte de simulation.

Enfin la troisième partie est consacrée à l'étude des constantes élastiques de multicouches métalliques idéales.

### A Métaux purs cfc.

Trois méthodes sont utilisées pour évaluer à température nulle les constantes élastiques des cristaux idéaux (ayant un ou plusieurs atomes par maille) et des systèmes inhomogènes comme par exemple des super-réseaux de joints de grain (Kluge et al., 1990). Il s'agit de la méthode (i) du tenseur élastique local (Lutsko, 1988) (ii) de la dynamique de réseau (Lutsko, 1989) (iii) de la déformation finie. C'est cette dernière méthode qui sera utilisée car elle présente l'avantage d'être très bien adaptée aux techniques de relaxation numérique et se prête bien aux calculs portant sur de grands systèmes (contrairement à la dynamique de réseau qui nécessite l'inversion d'une matrice carrée de dimension égale au nombre d'atomes dans le système). Cette méthode conserve de plus une très forte parenté avec les expériences qui permettent d'isoler les constantes ou les modules élastiques.

Pour le potentiel de liaison forte dans l'approximation du second moment (ou pour la méthode de l'atome entouré), l'énergie d'un atome  $i$  dans le cristal monatomique s'écrit :

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \Phi(r_{ij})$$

avec  $\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij})$ . Le premier terme correspond à la contribution de bande  $d$  (pour la

méthode de l'atome entouré ce serait une fonction de la densité locale) alors que le second terme provient de la contribution en potentiel de paire.

Les deux sommations peuvent être effectuées en considérant les couches successives de  $n^{\text{ièmes}}$  voisins, elles peuvent être calculées dans un repère orthonormé en considérant les coordonnées réduites  $x_j, y_j, z_j$  selon les axes de la cellule unitaire pour un nombre de voisins quelconque (les notations sont identiques à celles de l'annexe 3, les minuscules correspondant aux coordonnées réduites).

Pour une structure cfc ou hexagonale, la contribution de paire aux constantes élastiques se développe en :

$$C_{IJ}^{\text{paire}} = \frac{A}{\Omega_0} \sum_j (r_j^2 \bar{\rho}''(r_j) - r_j \bar{\rho}'(r_j)) Q(R_j)$$

et pour le terme de bande :

$$C_{IJ}^{\text{bande}} = \frac{\xi}{\Omega_0} \left( F''(S) \left( \sum_j r_j \rho'(r_j) Q_1(R_j) \right) \left( \sum_j r_j \rho'(r_j) Q_2(R_j) \right) \right. \\ \left. + F'(S) \sum_j (r_j^2 \rho''(r_j) - r_j \rho'(r_j)) Q(R_j) \right) \\ Q(R_j) = Q_1(R_j) Q_2(R_j)$$

avec :

$I J$	$i j k l$	$Q_1(R_j) + r_j^2$	$Q_2(R_j) + r_j^2$
1 1	1 1 1 1	$x_j^2$	$x_j^2$
1 2	1 1 2 2	$x_j^2$	$y_j^2$
4 4	2 3 2 3	$y_j z_j$	$y_j z_j$
1 3	1 1 3 3	$x_j^2$	$z_j^2$
3 3	3 3 3 3	$z_j^2$	$z_j^2$

Tableau 1 : Indices I, J de la constante élastique  $C_{IJ}$  (notation de Voigt), notation tensorielle i, j, k, l associée et les polynômes  $Q_1$  et  $Q_2$  de variables réduites  $R_j = (x_j, y_j, z_j)$ . Les 5 indices supposent que l'on ne s'intéresse qu'aux symétries cubiques et hexagonales.

N.B./ Pour la structure hexagonale, on se placera dans un repère orthohexagonal. Si les deux réseaux de Bravais qui définissent la structure ne sont pas centrosymétriques alors le



problème est plus complexe car il faut tenir compte d'un tenseur d'ordre 3 qui prend en compte le déplacement des deux réseaux les uns par rapport aux autres (Cousins, 1970).

D'une façon pratique, on construit un réseau d'atomes de taille suffisante pour que l'on n'ait pas de recouvrements induit par l'étendue du potentiel. Ensuite, on calcule les composantes  $R_j$  pour la  $n^{\text{ième}}$  couche de voisins et on compte le nombre d'atomes qui appartiennent à cette couche. Cette façon de procéder simplifie considérablement le calcul des sommes.

## B Solution solide cfc

La boîte contenant la solution solide est tout d'abord relaxée en exerçant une pression nulle sur les faces, le volume par atome étant  $V_0$  et l'énergie  $E_0$ . Puis on applique une petite déformation uniforme qui change la forme et/ou le volume de l'état initial. Puis on relaxe le système en gardant la boîte fixe.

Cette déformation peut être définie avec seulement une variable de distorsion  $\varepsilon$  et la matrice  $J(\varepsilon)^{-1}$  qui transforme la boîte et les vecteurs du réseau ( $J(\varepsilon) = I + \tilde{\varepsilon}$ ,  $\tilde{\varepsilon}$  tenseur des déformations infinitésimales).

Cette matrice vérifie par construction  $J(\varepsilon) \rightarrow I$  (si on déforme très peu, on retrouve la matrice identité  $I$ ). Si  $\det J = 1$  alors on a une déformation qui conserve le volume.

Elle nous permet de définir la matrice des déformations Lagrangiennes macroscopiques :

$$\eta(\varepsilon) = [J^T J - I]/2$$

qui ne met en jeu que 6 variables indépendantes (Nye, 1957) :

$$\eta(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \eta_1 & \frac{1}{2}\eta_6 & \frac{1}{2}\eta_5 \\ \frac{1}{2}\eta_6 & \eta_2 & \frac{1}{2}\eta_4 \\ \frac{1}{2}\eta_5 & \frac{1}{2}\eta_4 & \eta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{Notation de Voigt}^2)$$

La constante élastique effective d'ordre  $n$  s'écrit donc à 0 K :

$$C_{IJ...}^{T=0} = V_0 \left( \frac{\partial^n E}{\partial \eta_I \partial \eta_J \dots} \right)_{T=0}$$

où  $E$  est l'énergie du système (pour une transformation isotherme, l'opérateur dérivation de l'équation précédente s'applique à  $F = E - TS$ ).

La relaxation à contrainte  $\eta(\varepsilon)$  constante permet d'obtenir l'énergie  $E(\varepsilon)$ . Cette énergie peut être développée en série de Taylor (notations de Voigt pour les indices<sup>2</sup> avec la

<sup>1</sup> Etant donné que l'énergie du cristal est invariante par rotation, on peut choisir à une valeur de référence près, une forme symétrique pour  $J$ .

<sup>2</sup> 11  $\rightarrow$  1, 22  $\rightarrow$  2, 33  $\rightarrow$  3, 23  $\rightarrow$  4, 13  $\rightarrow$  5, 12  $\rightarrow$  6

règle de sommation d'Einstein) selon :

$$\Delta E(\varepsilon) = E(\varepsilon) - E_0 = V_0 [ C_I \eta_I(\varepsilon) + \frac{1}{2} C_{IJ} \eta_I(\varepsilon) \eta_J(\varepsilon) + \dots ]$$

A l'équilibre :  $C_I = 0$  et pour de faibles déformations, le module élastique effectif<sup>3</sup> peut être déduit de :

$$\Delta E(\varepsilon) \simeq \frac{1}{2} V_0 C_{IJ} \eta_I(\varepsilon) \eta_J(\varepsilon)$$

Il faut donc choisir les déformations qui permettent d'isoler les constantes élastiques voulues.

Pour une solution solide cfc, il n'existe que trois constantes élastiques indépendantes  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  et  $c_{44}$ . Les axes de la boîte sont choisis équivalents aux axes définissant le réseau cfc si bien que l'application de la loi de Hooke au système macroscopique donne directement :  $\Delta E/V_0 \simeq \frac{1}{2} c_{11} (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \frac{1}{2} c_{44} (\eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2) + c_{12} (\eta_1 \eta_2 + \eta_2 \eta_3 + \eta_1 \eta_3)$ . Considérons (comme Cousins, 1967) la matrice J sous la forme :

$$J(\varepsilon) = S(\varepsilon) \begin{pmatrix} 1+a\varepsilon & f\varepsilon & e\varepsilon \\ f\varepsilon & 1+b\varepsilon & d\varepsilon \\ e\varepsilon & d\varepsilon & 1+c\varepsilon \end{pmatrix}$$

On peut relier  $\eta_I$  à des combinaisons de  $\delta_I \varepsilon$  et obtenir  $\Delta E/V_0$  en fonction de  $C_{IJ}$ .

Les modules de cisaillement  $c'$  et  $c_{44}$  peuvent être isolés au moyen de déformations qui conservent le volume (voir le choix de  $S(\varepsilon)$ ).

"J(ε)"	δ <sub>1</sub>	δ <sub>2</sub>	δ <sub>3</sub>	δ <sub>4</sub>	δ <sub>5</sub>	δ <sub>6</sub>	S(ε)	ΔE/(V <sub>0</sub> ε <sup>2</sup> )
1	1	0	0	0	0	0	(1+ε) <sup>-1/3</sup>	$\frac{2}{3} (c_{11} - c_{12})/2$
2	0	0	0	1	1	1	(1-3ε <sup>2</sup> +2ε <sup>3</sup> ) <sup>-1/3</sup>	$\frac{3}{2} c_{44}$
3	1	0	0	0	0	0	1	$\frac{1}{2} c_{11}$
4	1	1	1	0	0	0	1	$\frac{9}{2} B$

**Tableau 2 :** Déformations utilisées pour isoler les constantes élastiques. Les déformations 3 et 4 ne conservent pas le volume alors que les déformations 1 et 2 le conserve.

<sup>3</sup> La matrice J est définie dans un repère macroscopique lié à la boîte, c'est pour cela que l'on utilise une majuscule pour  $C_{IJ}$  qui ne doit pas être confondu avec les constantes élastiques microscopiques  $c_{ij}$ .

⊙ Pour la déformation 1 (reliée à  $c'$ ), tous les vecteurs parallèles à  $[100]$  sont réduits et tous les vecteurs perpendiculaires à  $[100]$  sont uniformément augmentés.

⊙ Pour la déformation 2 (reliée à  $c_{st}$ ), on ne conserve pas la symétrie orthorhombique. Comme  $\eta(\varepsilon)$  est un tenseur symétrique, il peut être référé à ses axes principaux. Compte tenu des vecteurs propres de la déformation, toutes les directions parallèles à  $[111]$  sont diminuées et toutes les directions perpendiculaires à  $[111]$  sont augmentées (pour  $\varepsilon > 0$ ). On construit donc le réseau initial dans le système d'axes orthonormés : ( $[1\bar{1}0]/\sqrt{2}$ ,  $[112]/\sqrt{6}$ ,  $[111]/\sqrt{3}$ )

où on applique la déformation :

$$J(\varepsilon) = (1 - 3\varepsilon^2 - 2\varepsilon^3)^{-1/3} \begin{pmatrix} 1+\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1+\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1-2\varepsilon \end{pmatrix}$$

Une relation supplémentaire est nécessaire pour séparer  $c_{11}$  et  $c_{12}$  de  $c'$ . Cela peut être fait en utilisant les deux déformations 3 et 4 (qui ne conservent pas le volume) du tableau 2. La déformation 3 permet d'obtenir directement  $c_{11}$  et la déformation 4 permet d'obtenir le module de compressibilité  $B$  (les réseaux cubiques satisfont à la relation  $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$ ).

La valeur numérique de  $\varepsilon$  pour calculer  $c_{IJ}$  doit être suffisamment importante pour négliger les erreurs numériques et suffisamment petite pour négliger les effets non linéaires dus aux constantes élastiques d'ordres supérieurs.

En pratique il faudra ajuster les courbes Energie-Déformation par des polynômes de degré 2. Le terme anharmonique donne donc lieu à une première barre d'erreur qui est relativement facile à estimer.

La seconde provient de l'erreur statistique qui résulte du choix de la configuration initiale. Sur les figures de cette thèse, on a simplement tenu compte des écarts observés entre quelques configurations aléatoires.

## C Multicouches métalliques idéales

En considérant des excitations de grandes longueurs d'ondes (c'est à dire de basses fréquences pour les mesures expérimentales) devant la périodicité de la multicouche, on peut définir (*Grimsditch, 1985*) des coefficients élastiques effectifs qui sont fonction des constantes élastiques des couches élémentaires<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Les constantes élastiques des couches élémentaires sont en général supposées communes et égales à celle du volume. Cette approximation peut s'avérer fautive pour les faibles épaisseurs lorsque les contraintes épitaxiales sont importantes (on peut parfois avoir un changement de structure).

Jusqu'à la symétrie orthorhombique<sup>2</sup> le calcul des constantes élastiques effectives est analytique et ne dépend que des épaisseurs relatives. Pour des symétries inférieures, il faut recourir à des méthodes numériques (*Grimsditch et Nixoli, 1985*). Pour une symétrie cubique des deux matériaux constituant la multicouche (ayant chacun une direction principale le long de l'axe de croissance), il faut définir 6 constantes élastiques effectives ( $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{44}$  et  $c_{66}$ ).

La méthode utilisée pour la solution solide cfc est donc applicable.

L'approximation "des grandes longueurs d'ondes" est statique au sens où elle n'inclue pas explicitement la propagation des ondes dans la structure. *Akçakaya et al. (1990)* introduisent la propagation dans le temps et dans l'espace d'ondes sinusoïdales dans une multicouche de périodicité quelconque et retrouvent, comme condition aux limites, les relations aux grandes longueurs d'ondes. La comparaison entre ces deux modèles permet d'estimer l'intervalle de validité de l'approximation des grandes longueurs d'ondes.

La dépendance en fréquence de la réponse élastique est discutée par *Jaszczak et al. (1990)*. Elle provient du fait que dans ces matériaux, les déformations locales sont inhomogènes alors que la déformation totale appliquée au système est "homogène" (voir par exemple la détermination de constantes élastiques de deux structures "cubes sur cubes" incohérentes et commensurables).

Avec une fréquence très importante (supérieure aux fréquences de phonons du système) les relaxations internes n'ont pas le temps de se réaliser alors qu'elles ont lieu pour des fréquences plus faibles.

Les simulations présentées dans cette thèse ne correspondent qu'au cas limite des fréquences nulles.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE 5 :

- . *Akçakaya E., Farnell G.W. et Adler E.L.*, J. Appl. Phys. **68** (1990) 1009.
- . *Cousins C.S.G.*, Proc. Phys. Soc. **91** (1967) 235.  
J. Phys. C : Solid St Phys., **3** (1970) 1677.
- . *Grimsditch M.*, Phys. Rev. B **31** (1985) 6818.

---

<sup>2</sup> Pour cette symétrie, il existe 9 constantes élastiques indépendantes et si la multicouche est constituée par deux métaux orthorhombiques ayant chacun une de leurs directions principales le long de l'axe de croissance alors on a encore 6 constantes effectives indépendantes.

- . Grimsditch M. et Nizzoli F., Phys. Rev. B 33 (1986) 5891.
- . Jaszczak J.A., Phillpot S.R. et Wolf D., J. Appl. Phys. 68 (1990) 4573.
- . Kluge M.D., Wolf D., Lutsko J.F. et Phillpot S.R., J. Appl. Phys. 67 (1990) 2370.
- . Lutsko J.F., J. Appl. Phys. 64 (1988) 1152.
- J. Appl. Phys. 65 (1989) 2991.
- . Nye J.F., Physical Properties of Crystals, Their representation by Tensors and Matrices. Oxford University Press. Edition 1989. ISBN 0-19-851165-5.

## Résumé

La partie expérimentale de cette thèse porte essentiellement sur l'obtention (par épitaxie par jets moléculaires) et la caractérisation des surfaces d'Au(100), (110) et (111) ainsi que sur l'étude des relations d'épitaxies du Ni sur ces trois surfaces. Les substrats utilisés sont des monocristaux commerciaux de MgO et de GaAs qui nécessitent le dépôt préalable d'une fine couche de Fe ou de Co afin de garantir des couches tampons d'Au de bonne qualité cristalline. Le second chapitre s'intéresse aux ségrégations de surface d'équilibre : Cu-Ni et Ni-Pt et hors équilibre (en cours de croissance) : As-Au et Au-Ni.

Une partie plus théorique permet ensuite de modéliser les interactions atomiques (chapitre 3) dans le système Au-Ni au moyen d'un potentiel ajusté (fonctionnelle des liaisons fortes dans l'approximation du second moment). La relaxation numérique permet d'étudier, à 0 K, la solution solide Au-Ni (propriétés énergétiques, topologiques et élastiques) ainsi que quelques propriétés des multicouches orientées (111). Les résultats sont confrontés avec succès aux expériences disponibles.

La lacune de miscibilité du diagramme de phase d'équilibre est bien décrite (chapitre 4) par le potentiel ajusté ou bien en utilisant une méthode *ab initio* (LMTO). Pour cela, on tient compte de l'entropie vibrationnelle (modèle de Debye) et de l'entropie configurationnelle (approximation CVM). On cherche enfin quelles sont les modifications induites sur la lacune de miscibilité lorsque l'on impose à la solution solide d'être parfaitement cohérente avec un substrat d'Au.

## Mots-Clés

Epitaxie par jets moléculaires  
Multicouches métalliques  
Croissance  
Ségrégation  
Simulation numérique  
Diagramme de phase  
Profilométrie Auger  
Au-Ni